

총설

## 버섯의 자실체색과 관련된 멜라닌의 특성

이강호\*, 장갑열, 노형준, 김승환, 전창성, 성재모<sup>1</sup>

농촌진흥청 국립원예특작과학원 버섯과, <sup>1</sup>강원대학교 농업생명과학대 생물환경학부

### Characteristics of melanin related fruiting body colors in mushrooms

Kang-Hyo Lee\*, Kab-Yeul Jang, Hyung-Jun Noh, Seung-Hwan Kim,  
Chang-Sung Jhune and Jae-Mo Sung<sup>1</sup>

Mushroom Division, National Institute of Horticultural & Herbal Science, RDA, Suwon, 441-707, Korea

<sup>1</sup>Department of Environmental Biology, Kangwon National University, Kangwon, 360-763, Korea

(Received October 7, 2009. Accepted October 12, 2009)

**ABSTRACT :** Melanins in cell walls of mushroom are known to related with fruiting body color. Fruiting body color in oyster mushrooms is various and is very important characteristic for new cultivars. Recently, several cultivars have been bred with various fruiting body color, for example yellow, pink, white in Korea. Recent research trend of fungal melanins and fruiting body color of mushroom will be introduced.

**KEYWORDS :** fruiting body, colors, mushroom, melanin

### 서론

최근 중국에서 국산 팽이의 수요가 급증하고 있고 국내의 생산시설이 증설되고 있어서 팽이의 수출증가 추세는 당분간 지속될 것으로 보인다. 또한 안전한 농산물에 대한 인식이 증가되면서 영지 등 국산 버섯류에 대해 일본에서의 관심이 높아지고 있다. 이러한 대내외 여건은 대규모 자동화시설을 갖춘 버섯생산자들에게는 유리한 조건으로 작용할 것으로 보이는 반면, 중소규모의 버섯농가들에게는 어려운 시기가 될 것으로 보인다. 중소규모 농가들의 생존을 위한 방안으로 제시되고 있는 것이 소량 다품목 재배법이다. 이를 위해서 여러 종류의 버섯을 동시에 재배할 수 있는 재배법 연구가 필요하다. 특히 다품목 동시재배에 적합한 공통배지 개발, 재배 환경조건이 비슷한 버섯류의 조합 등이 규명되어야 한다. 또한 생산량이 소량이라 하더라도 고가판매전략이 통할 수 있는 버섯자원의 탐색과 재배법 개발, 소비를 촉진할 수 있는 기능성 연구와 가공품 개발 등이 필요하다. 단기적으로는 중소규모 버섯농가의 활로가 될 수 있을 뿐만 아니라 장기적으로 대량생산체계 확립을 통해 대량생산 농가의 새로운 수익 원으로 성장될 수 있을 것이다.

최근에 육성된 유색느타리버섯들은 현재와 같은 버섯산업 환경에서 중소규모 농가에 활력을 줄 수 있는 품종이라 생각된다. 기존에 육성된 품종들의 자실체 색은 주로 회색~진

회색이었는데, 최근에 분홍(분홍느타리), 노랑(노랑느타리), 청색(청색느타리), 백색(미소, 고니) 등 자실체색이 다양한 품종들이 육성되었다(장갑열 등, 2008). 이들 유색느타리버섯 품종들은 최근에 육성되었기 때문에 대량소비시장이 형성되지 못한 상황이지만, 유색느타리버섯에 대한 일반 소비자들의 관심이 높고 여러 가지 기능성이 높은 것으로 나타나고 있어 소량생산 및 고가판매 전략에 적당한 특성을 가진 버섯으로 보인다.

버섯자실체의 다양한 색에 대한 관심이 높아지고 있는 반면, 자실체색의 유전양상과 관련 유전자, 색소물질의 구조와 특성, 기능성 등에 대한 연구는 아직도 부족한 실정이다. 따라서 이 글에서는 그동안 연구 보고되었던 자실체색의 유전양상과 자실체색을 나타내는 것으로 알려져 있는 멜라닌의 특성에 대해 알아보려고 한다.

### 버섯 자실체색의 특성

#### 자실체색의 유전

버섯의 자실체색은 멜라닌에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다. 균사체나 포자의 세포벽에 멜라닌이 집적되면 자실체나 포자의 색이 진하게 되며, 버섯의 세포벽에 집적되어 자실체색을 나타내고 세포밖으로 배출되어 배양중인 배지의 색을 나타내는 것으로 알려져 있다. 버섯 자실체색의 유전양상은 주로 색소가 형성되지 않는 백색변이체를 대상으로 연구되어 왔다. 버섯의 자실체색 돌연변이는 느타리(Arita, 1974), 분홍느타리(Murakami and Takemaru, 1990), 표고

\* Corresponding author : <agroup@korea.kr>

(Komatu and Kimura, 1968), *Auricularia cornea* (Komatu, 1977) 등에서 보고되었으며, 대부분의 변이체는 백색변이체이었으나 표고버섯에서는 갈색 돌연변이체에 대한 보고 (Komatu and Kimura, 1985)도 있다. 느타리버섯 (*Pleurotus ostreatus*)에서 발생한 백색자실체 돌연변이는 고정되었으며, 단포자교배주 ( $F_1$ )의 자실체색도 백색으로 후대에 유전되었고, 여교배주의 자실체색 분리비가 1:1 (유색:백색)로 나타나 자실체색 돌연변이는 하나의 열성유전자에 의해 조절되고 A 또는 B 교배인자와 연관되지 않는 유전형질이라고 하였다 (Arita, 1974). 양송이에서 발생한 백색 자실체는 alcohol dehydrogenase (ADH) locus와 연관된 하나의 유전자좌의 열성대립유전자에 의해 결정된다고 하였다 (Callac et al., 1998). 분홍느타리에서도 자실체색이 백색인 돌연변이체가 발견되었고, 이 백색변이 또한 자실체색 변이가 고정되었을 뿐만 아니라 단포자 교배주 ( $F_1$ )도 백색이며 여교배주의 자실체색은 1:1 (유색:백색)로 분리되므로 하나의 열성유전자에 의해 조절된다고 하였다 (Murakami and Takemaru, 1990). 또한 표고 (Komatu and Kimura, 1968), 털목이 (Komatu, 1977)에서 발생한 백색자실체도 느타리버섯과 분홍느타리버섯에의 자실체색 돌연변이체와 동일한 유전양상을 보였으며, 표고에서 발생한 갈색의 돌연변이체도 동일한 유전양상을 보였다.

원형느타리품종 (ASI2180)에서 유래된 백색변이 (MGL2205)의 단포자교배주 ( $F_1$ )의 자실체색은 백색으로 후대에 유전되었으며, 열성인 것으로 확인되었으나 (이강효 등, 2007), 여교배주의 자실체색 분리비가 유색 : 백색 = 1 : 1이라는 기존의 보고 (Callac et al., 1998 ; Murakami and Takemaru, 1990 ; Arita, 1974)와는 다른 양상을 보였다. 자실체색 분리비가 기존의 보고와 다른 이유는 첫째, 품종 ‘원형느타리’가 3 계통의 원형질체 융합에 의해 육성된 체세포 잡종의 특성, 둘째, 백색변이에 관련된 유전자가 하나 이상일 가능성, 셋째, 백색변이체에 감염되어 있는 바이러스에 의한 영향 등으로 추정된다. 색소변이와 관련된 유전표지인자, 단백질 패턴, 아미노산 조성, 기능성물질의 산화 등에 대한 보고가 있었으나 (박기문, 2008 ; 노형준, 2008) 색소물질의 합성경로가 복잡하고 관련 효소의 종류가 다양하여 색소변이에 대한 정확한 기작은 아직 규명되지 못하고 있는 실정이다.

### 자실체색과 관련된 생리적 특성

멜라닌이 집적된 진균은 외부자극에 대한 내성이 증가되고, 멜라닌화된 진균은 병원성이 강화되고, 미생물 공격에 대한 저항성을 갖게 될 뿐만 아니라, 환경적 스트레스에 대한 생존력도 강화된다 (Soler-Rivas et al., 2001 ; Henson et al., 1999 ; Bell and Wheeler, 1986 ; Woloshuk et al., 1983). 버섯을 비롯한 백색부후담자균은 산화효소 laccase (phenoloxidase)와 과산화효소 (Lignin peroxidase와 Mn peroxidase)를 이용하여 리그닌을 효과적으로 분해

할 수 있으며 분해된 산물은 멜라닌을 합성하는데 이용된다 (Leonowicz et al., 2001 ; Cullen, 1997). 멜라닌은 버섯의 자실체색과 관련된 것으로 알려져 있으므로 자실체색은 버섯의 생리적 특성에도 영향을 줄 것으로 보인다. 리그닌과 같은 난분해성물질의 분해력은 Poly-R의 탈색정도를 관찰하여 간접적으로 평가할 수 있는데, 느타리버섯 백색변이체 (MGL2205)는 진회색변이체 (MGL2308)보다 Poly-R의 탈색정도가 높았으나, Poly-R이 첨가되면 모균주 (ASI2180)와 진회색변이체의 laccase 활성이 증가되는 반면 백색변이체의 효소활성은 감소하는 것으로 보아 자실체색과 리그닌 분해, 멜라닌 합성과의 관련성에 대한 분석이 좀 더 필요한 것으로 사료된다 (이강효 등, 2007).

자연계에 존재하는 폐놀성 물질, 금속 등은 생물에 독성을 나타내는데, 백색부후균은 이들 독성물질들에 대한 저항성과 내성이 뛰어나며, 멜라닌이나 phytochelatin, metallothionein, glutathione 등이 독성물질에 대한 내성기작에 관련되어 있다 (Collin-Hansen et al., 2007 ; Baldrian et al., 2003 ; Bollag et al., 2003). 독성화합물은 부분적인 분해 또는 변형으로 인해 원래 화합물의 독성을 증가시키거나 감소시킬 수도 있는데 부식산, 점토 등에 결합되면 독성이 감소될 뿐만 아니라 물질의 가용성도 감소된다 (Richards and Shieh, 1986 ; McCarthy and Jimenez, 1985 ; Ogram et al., 1985). 느타리버섯 백색변이체 (MGL2205)가 연회색과 진회색 느타리버섯보다 군사생장이 더 억제되는 것으로 보아 자실체색과 독성물질에 대한 관련성이 있는 것으로 보인다 (이강효, 2008).

미량의 금속은 진균의 대사에 반드시 필요하지만 과량으로 존재할 경우 독성을 나타낸다. 진균의 생장에 필요한 금속에는 Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Ni 등이 있으며, 금속이온은 백색부후균에 의한 셀룰로스 및 헤미셀룰로스의 분해과정에 필요한데, 특히 Mn은 Mn의존과산화효소의 반응과정에, Cu는 laccase의 촉매부위의 cofactor로 필요하다 (Baldrian et al., 2003). 멜라닌에 존재하는 다양한 작용기는 multiple nonequivalent binding sites의 배열에 따라 금속결합도가 다양하게 나타난다. 진균멜라닌은 다양한 금속에 대한 높은 생물학적 흡수력을 가지고 있으며, 멜라닌과의 최대결합력은  $Cu > Ca > Mg > Zn$  순으로 알려져 있다. 색소화된 세포벽에 존재하는 멜라닌은 백색돌연변이 세포에 비해 매우 높은 생물학적 흡수수준을 보이며, 정제된 세포외 멜라닌은 생물체에 존재하는 것보다 매우 큰 생물학적 흡수도를 보였다. 또한 금속의 해리는 백색변이생물체 > 색소화된 생물체 > 세포외 멜라닌 순으로, 이는 멜라닌과-금속 결합의 강도를 나타낸다. 멜라닌은 진균세포표면에 존재하면서 금속이온을 흡착함으로써 독성 금속이온의 수준을 감소시켜 독성환경에서의 진균 생육을 도울 뿐만 아니라, 길항균에 대한 직접적인 독성을 나타내거나 세포외 가수분해 효소의 활성에 영향을 준다 (Fogarty and Tobin, 1996). 느타리버섯의 백색변이체 (MGL2205)는 회색의 모균주와 진회색변이체에 비해

Cr, Pb, Cu 등 중금속이 첨가된 배지에서 상대적으로 균사생장이 양호하였으며, 중금속에 대한 내성도 상대적으로 높게 나타났다(이강효 등, 2008). 중금속 첨가배지에서 균사생장 양상으로 보아 백색변이체(MGL2205)는 색소물질을 합성하는 대사기작에는 이상이 있음에도 불구하고 중금속에 대한 내성은 존재하였다. 멜라닌 이외에도 phytochelatin, metallothionein, glutathione 등도 식물과 버섯에서 중금속에 대한 저항성을 나타내는 것으로 보고된 바 있으므로(Collin-Hansen *et al.*, 2007 ; Frey *et al.*, 2000), 백색변이체의 내성기작은 멜라닌 합성기작 이외의 물질합성 대사와 관련된 분석이 필요할 것으로 사료된다.

## 멜라닌의 특성

### 멜라닌의 일반적 특성

멜라닌은 버섯뿐만 아니라 동물, 식물, 미생물 등에서 발견되는 암갈색~흑색의 색소물질로 생육에 필수적인 요소는 아니지만 특정조건에서 생물종의 생존력과 경쟁력을 증진시킨다. 멜라닌은 tyrosine, 3,4-dihydroxyphenylalanine(DOPA), 리그닌 분해산물인 페놀성 물질 등으로부터 합성되며, tyrosinase, laccase, peroxidase, phenol oxidase 등의 효소가 멜라닌합성에 관여하는 것으로 알려져 있다(Henson *et al.*, 1999 ; Fogarty and Tobin, 1996 ; Bell and Wheeler, 1986). 멜라닌의 합성과 기능은 주로 동물에서 연구되어 왔으며 동물성 멜라닌은 tyrosinase에 의해 tyrosine으로부터 합성되는데, tyrosinase는 양송이버섯(*Agaricus bisporus*)과 *Neurospora crassa*에서도 확인된 바 있다(Wichers *et al.*, 2003 ; Betty *et al.*, 1994 ; Bell and Wheeler, 1986). 멜라닌의 독특한 물리화학적 특성은 멜라닌에 존재하는 카복실기, 페닐, 수산기, 아민기 등에서 유래하는데 이들은 금속이온과의 결합 또는 생물학적 흡수부위로 제공되며, 멜라닌을 생성하는 백색부후균의 여러 가지 생리적 특성을 나타내는 대사기작에 직·간접적으로 영향을 준다(Fogarty and Tobin, 1996 ; Bell and Wheeler, 1986).

### 멜라닌 합성의 세포학적 고찰

동물과 진균 멜라닌의 가장 큰 차이점은 세포내에서의 중합체 저장방식이다. 동물 멜라닌은 멜라닌형성세포(melanocytes, 정온척추동물), 멜라닌전달자(melanophore, 냉혈척추동물)에서 합성된다. 이들 세포에서 멜라닌은 'premelanosome', '멜라노솜', '멜라닌 과립'등과 같은 특별한 세포 소기관에 저장된다. 라멜라는 premelanosome 내에서 분화되는 데, premelanosome은 멜라노솜이 되고, 멜라닌 축적은 라멜라 표면에서 일어나며, 궁극적으로 농축되면 라멜라는 진하게 된다. 형성된 멜라닌 입자는 세포질 내에 흩어져 존재하며 멜라노솜 막에 존재한다. 멜라닌형성세포(melanocyte)는 멜라닌을 보유하면서 멜라닌 수용체에 전달하는 역할을 한다. 동물 멜라닌은 분화된 세포의 세포질내

에 있는 입자와 멜라노솜에서 합성되고 유지되는 반면, 진균 멜라닌은 세포벽 또는 진균세포 주변의 배지에서 형성된 세포외 중합체로 존재한다(Bell and Wheeler, 1986).

### 세포벽 결합 멜라닌

진균의 멜라닌화 균사, 무성포자, 균핵벽에서 두 개의 층이 관찰되는데, 전자현미경으로 보면 내층은 투명하고 외층은 조밀한 입자에 싸여있다. *Verticillium dahliae* 세포벽에서 외부로 향하고 있는 다공성의 섬유성 매트릭스를 가지고 있는데, 세포벽 두께보다 2-5배 정도 크며, 직경이 약 100nm 인 크고 조밀한 입자가 이 매트릭스에 산발적으로 흩어져 있다. 이러한 입자는 양송이의 세포벽(150nm)에서도 발견되었고(Hegnauer *et al.*, 1985 ; Mendoza *et al.*, 1979), 섬유성 매트릭스를 가지지 않는 진균의 세포벽에서도 발견되었다. 전자현미경상으로 조밀한 분포를 보이는 과립들을 멜라닌화된 세포벽에서 관찰되며, 투명한 세포벽에서는 관찰되지 않는다. 과립이 없는 백색변이체를 멜라닌 전구물질이 첨가된 배지에서 배양하면 과립이 나타나며, 멜라닌 합성억제제 tricyclazole을 무독성 농도로 첨가하면 과립이 제거되거나 크게 감소한다(Buchenauer *et al.*, 1985 ; Zeun and Buchenauer, 1985 ; Wheeler and Stipanovic, 1985 ; Geis *et al.*, 1984 ; Wheeler and Stipanovic, 1979 ; Wheeler *et al.*, 1978 ; Wheeler *et al.*, 1977).

멜라닌은 일반적으로 진균 세포질에서 발견되지 않는다. 동물의 premelanosome과 유사한 구조에 대한 보고도 있으나 미세구조도 다르고 구조체가 멜라닌 합성 축적과 실제로 관련여부에 관한 연구결과는 아직 보고되지 않았다. 그럼에도 불구하고 세포질 소기관 형태가 멜라닌 전구물질 합성에 관련되어 있을 것으로 보이며, 멜라닌 전구물질은 세포질에서 산화되어 멜라닌이 생성되는 세포벽으로 분비되는 것으로 추정된다(Bell and Wheeler, 1986).

### 세포외 멜라닌

섬유상 매트릭스의 멜라닌 과립은 '세포외 멜라닌'이라고 하며 섬유상 매트릭스는 세포벽의 연장이기 때문에 '세포벽 결합 멜라닌'이라고도 한다(Gadd, 1980). 섬유상 매트릭스에서 진탕배양 배지내로 배출되는 멜라닌 과립은 세포벽 결합 멜라닌으로 보인다. '세포외 멜라닌'은 세포벽과는 별개로 합성되는 멜라닌으로 정의된다. 이들은 첫째, 다양한 유래의 페놀성 화합물을 산화하는 페놀산화효소의 세포외 분비, 둘째 자가분해과정에서 진균이 분비하는 효소에 의해 산화되거나 또는 자가산화가 일어나는 외부 환경으로의 페놀 분비 등 두 가지 과정에서 합성되는 것으로 보인다. 진탕배양 과정에서 자가산화에 의해 형성되는 '세포외 멜라닌'이 세포벽에 부착되어 '세포벽 결합 멜라닌'으로 보이기도 한다(Wheeler *et al.*, 1977).

Tyrosinase를 분비하는 진균 또는 세균은 펩톤 또는 카제인 가수분해산물과 같은 가수분해 단백질이 포함된 배지

의 진한 변색의 원인이 된다. 변색은 배지내 tyrosine 첨가에 의해 촉진될 수 있다(Pavlenko *et. al.*, 1982 ; Nurudeen and Ahearn, 1979 ; Schonborn, 1971). 이러한 세포외 멜라닌 생성은 방선균, 세균, 인체 병원성 진균에서 종종 발견된다. 세포외 tyrosinase 생성 또는 분비를 조절하는 유전자가 *Streptomyces scabies*와 *Rhizobium phaseoli*의 플라스미드에서 발견되었다(Beynon *et. al.*, 1980). 그러나 *Vibrio cholerae* 에서는 tyrosinase 유전자가 계놈에 존재하였고 야생주에서는 억제되었다. Hydroquinone, p-phenylenediamine, 1-naphthol, 또는 syringadazine 등과 같은 적절한 기질을 배지에 첨가하면 세포외 laccase 또는 과산화효소를 확인할 수 있다. 목재부후균인 담자균은 이들 균에 의해 분해되는 식물조직에서 페놀을 중합하는 laccase를 분비한다(Mayer and Harel, 1979).

**멜라닌의 생합성**

분리된 색소물질은 단백질, 탄수화물, 지방뿐만 아니라 quinone, hydroquinone, 그리고 semiquinone 잔기가 포함된 polymeric nucleus 를 포함한다. 이들 중합체는 발색단이지만, 천연 멜라닌 중합체의 또 다른 잔기에 결합하는 정도는 불확실하다. 멜라닌 전구물질이 단백질과 아미노산 존재하에 산화되어 색소가 형성될 때, 거의 모든 단백질과 5-50%의 아미노산은 침착된 색소와 결합된다. 또한 식물 또는 합성 페놀은 세포외 진균 멜라닌과 결합한다(Martin and Haider, 1980). 복잡성에도 불구하고 대부분의 진균 멜라닌 발색단은 하나의 생화학적 과정으로부터 시작되고 몇

가지 비슷한 폴리페놀 또는 퀴는 전구물질의 농축에 의해 형성된다. 다양한 진균과 다른 미생물들은 배지에서 tyrosine로부터 DOPA를 거쳐 멜라닌을 합성한다. 담자균의 세포벽에 있는 멜라닌은 페놀성 전구물질인  $\gamma$ -glutaminy-3,4-dihydroxybenzene(GDHB) 또는 catechol로부터 유래된다. 자낭균과 관련 불완전진균류의 세포벽에 있는 암갈색~흑색 멜라닌은, 1,8-dihydroxynaphthalene(DHN)이 전구물질이며, pentaketide 경로를 통해 합성된다. 진균에 의해 생성되는 세포외 흑색 색소는 다양한 진균 페놀, 기타 미생물 페놀, 식물 페놀, 또는 진균 환경에 존재하는 농약 등으로부터 형성된다. 이들은 '이질성' 멜라닌이라 한다(Bell and Wheeler, 1986). 멜라닌의 합성경로와 전구물질을 간략하게 정리하면 그림 1과 같다.

**자실체색 유전과 색소물질 기능성 연구**

버섯의 자실체색은 소비자들의 시각적 관심을 불러일으키는 중요한 형질이다. 또한 자실체색을 나타내는 색소물질들은 독특한 물리·화학적 특성을 가지고 있으며, 버섯의 유전적, 배양생리적 특성뿐만 아니라 불리한 환경이나 오염물질에 대한 내성, 배지의 분해력, 그리고 버섯의 항산화 등과 같은 여러 가지 기능성에서 관련된 것으로 추정되고 있다. 그럼에도 불구하고 색소물질 구조, 유전양상 등에 대한 연구가 부족한 실정이다. 아울러 다양한 자실체색을 가진 유전자원의 수집과 보존, 육성, 그리고 자실체색과 관련된 특성을 대량으로 검정할 수 있는 간이검정법 등에 대한 연구도 지속적으로 강화되어야 할 것으로 사료된다.

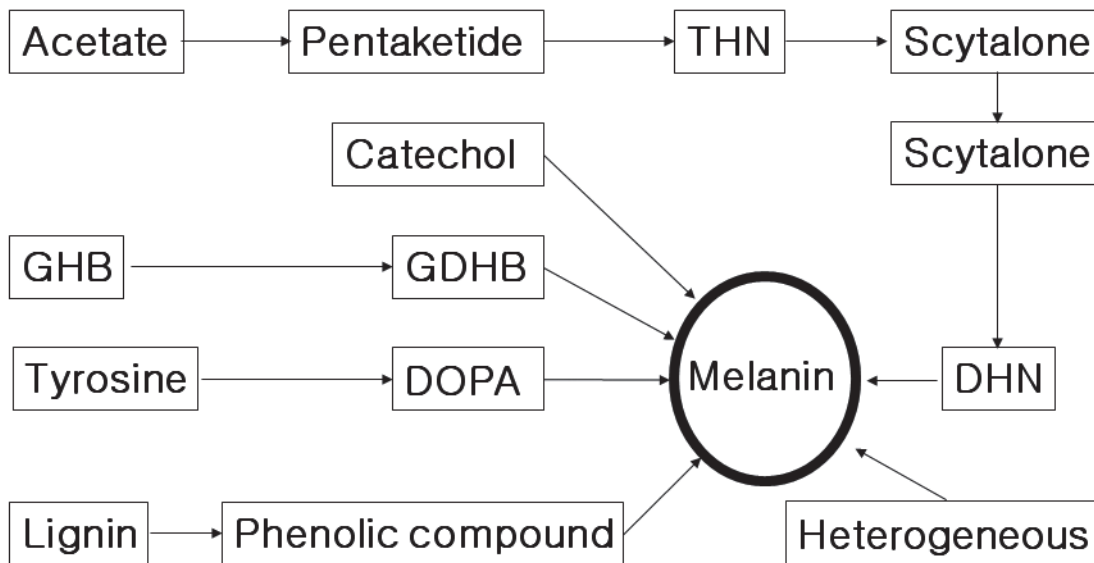


Fig. 1. Biosynthesis of melanin and related enzyme.

\* DOPA : 3,4-dihydroxyphenylalanine, GHB :  $\gamma$ -glutaminy-4-hydroxybenzene, GDHB :  $\gamma$ -glutaminy-3,4-dihydroxybenzene, THN : 1,3,6,8-tetrahydroxynaphthalene, DHN : 1,8-dihydroxynaphthalene



## 참고 문헌

- 노형준, 서장선, 권장식, 원향연, 이시영, 유영복, 전창성, 장갑열, 석순자. 2008. 노랑느타리 “금빛” 과 분홍느타리 “노을” 의 아미노산 분석. 한국버섯학회지6(3&4) : 111-114.
- 박기문. 2008. 버섯 기능성 물질의 산업화. 한국버섯학회지 6(1) :1-12.
- 이강효, 김규현, 김범기, 유영복, 성재모. 2007. 원형느타리버섯 백색돌연변이체의 특성. 한국버섯학회지 5(1):34-38.
- 이강효, 석순자, 원향연, 김승환, 김완규, 성재모. 2008. 중금속이 느타리버섯 자실체색 변이체의 균사생장에 미치는 영향. 한국균학회지 36(2) : 172-177.
- 장갑열, 전창성, 공원식, 유영복, 김규현, 성재모. 2008. 느타리버섯 재배의 기원과 역사에 대한 고찰. 한국버섯학회지 6(3&4) : 103-110.
- Arita, I. 1974. Genetic study on white fruit-bodies of *Pleurotus ostreatus* (Fr.) KUMMER. Rept. Tottoti Mycol. Inst. 11:58-68.
- Baldrian, P. 2003. Interactions of heavy metals with white-rot fungi. Enzyme and Microbial Technology 32: 78-91.
- Bell, A. A. and M. H. Wheeler. 1986. Biosynthesis and functions of fungal melanins. Ann. Rev. Phytopathol. 24:411-451.
- Betty, R., H. F. William, J. Kuglin, and F. Dawley. 1994. Tyrosinase, laccase, and peroxidase in mushroom (*Agaricus*, *Crimini*, *Oyster*, and *Shiitake*). J. of Food Sci. 59(4):824-827.
- Beynon, J. L., Beringer, J. E., Johnston, A. W. B. 1980. Plasmids and hostrange in *Rhizobium leguminosarum* and *Rhizobium phaseoli*. J. Gen. Microbiol. 120:421-29.
- Bollag J. M., H. L. Chu, M. A. Rao, and L. Gianfreda. 2003. Enzymatic oxidative transformation of chlorophenol mixtures. J. Environmental Quality 32:63-69.
- Buchenauer, H., Zeun, R., Schinzer, U. 1985. Effect of tricyclazole on mycelium growth as well as on development and pigmentation of sclerotia of *Sclerotinia sclerotiorum*. Z. Pflanzenkr. Pflanzenschutz 92:17-26.
- Callac, P., F. Moquet, M. Imbernon, M.R. Guedes-Lagargue, M. Mamoun, and J. M. Oliver, 1998. Evidence for PPC1, a determinant of the Pilei-Pellis color of *Agaricus bisporus* fruitbodies. Fungal Genet. And Biol. 23:181-188.
- Collin-Hansen, C., S. A. Pedersen, R. A. Andersen, E. Steinnes. 2007. First report of phytochelatin in a mushroom: induction of phytochelatin by metal exposure in *Boletus edulis*. Mycologia 99(2):161-174.
- Cullen, D. 1997. Recent advances on the molecular genetics of ligninolytic fungi. J Biotechnol 53:273-289.
- Forgarty, R. V. and J. M. Tobin. 1996. Fungal melanins and their interactions with metals Enzyme and Microbial Technology 19:311-317.
- Frey, B., K. Zierhold, I. Brunner, 2000. Extracellular complexation in the hartig net and cytosolic Zn sequestration in the fungal mantle of *Picea abies*. *Hebeloma crustuliniforme* ectomycorrhizas. Plant Cell Environ 23:1257-1265.
- Gadd, G. M. 1980. Melanin production and differentiation in batch cultures of the polymorphic fungus, *Aureobasidium pullulans*. FEMS Microbiol. Lett. 9:237-240.
- Geis, P. A., Wheeler, M. H., Szaniszlo, P. J. 1984. Pentaketide metabolites of melanin synthesis in the dematiaceous fungus *Wangiella dermatitidis*. Arch. Microbiol. 137:324-328.
- Hegnauer, H, Nyhlen, L. E., Rast, D. M. 1985. Ultrastructure of native and synthetic *Agaricus bisporus* melanins- Implications as to the compartmentation of melanogenesis in fungi. Exp. Mycol. 9:221-229.
- Henson, J. M., J. B. Michael, W. D. Alan, 1999, The dark side of the mycelium : melanins of phytopathogenic fungi. Annual Review of Phytopathology. 37:447-471.
- Komatsu, M. 1977. Fruit-bodies with pilei of *Auricularia polytricha* (Mont.) SACCRept. Tottoti Mycol. Inst. 15:55-64.
- Komatsu, M. and K. Kimura, 1968, Studies on abnormal fruit-bodies of the hymenomycetous fungi. V. Fruit-bodies with white pilei of *Lentinus edodes* (BERK.) SING. Rept. Tottoti Myc. Inst. 6: 9-17.
- Komatsu, M. and K. Kimura, 1985, Studies on abnormal fruit-bodies of the hymenomycetous fungi. III. Fruit-bodies with brownish gills of *Lentinus edodes* (BERK.) SING. Rept. Tottoti Mycol. Inst. 23: 21-28.
- Leonowicz, A, Cho NS, Luterek J, Wilkolazka A, Wojtas-Wasilewska M, Matuszewska A, Hofrichter M, Wesenberg D, Rogalski J. 2001. Fungal laccase: properties and activity on lignin. J Basic Microbiol 41:185-227.
- Martin, J. P., Haider, K. 1980. A comparison of the use of phenolase and peroxidase for the synthesis of model humic acid-type polymers. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:983-988.
- Mayer, A. M., Harel, E. 1979. Polyphenol oxidases in plants. Phytochemistry 18:193-215.
- McCarthy, J. F., and B. D. Jimenez. 1985. Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic

- hydrocarbons bound to dissolved humic material. *Environ. Toxicol. Chem.* 4: 511–521.
- Mendoza, C. G., Leal, J. A., Novaes–Ledieu, M. 1979. Studies of the spore walls of *Agaricus bisporus* and *Agaricus campestris*. *Can. J. Microbiol.* 25:32–39.
- Murakami S. and T. Takemaru. 1990. Genetic studies of *Pleurotus salmoneostramineus* forming albino basidiocarps. *Rept. Tottoti Mycol. Inst.* 28: 199–204.
- Nurudeen, T. A., Ahearn, D. G. 1979. Regulation of melanin production by *Cryptococcus neoformans*. *J. Clin. Microbiol.* 10:724–729.
- Ogram, A. V., R. E. Jessup, L. T. Ou, and P. S. C. Rao. 1985. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4dichlorophenoxy) acetic acid in soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 49:582–587.
- Pavlenko, G. V., Loitsyanskaya, M. S., Nemirovskaya, N. I. 1982. Melanin pigment of *Gluconobacter oxydans*. *Microbiology USSR* 50:539–542.
- Richards, D. J., and W. K. Shieh. 1986. Biological fate of organic priority pollutants in the aquatic environment. *Water Res.* 20:1077–1090.
- Schonborn, C. 1971. Dermatophytes with melanoid pigment. I. Communication: Investigation on the frequency of pigment forming fungal strains and the intensity of their pigment production. *Z. Gesamte Hyg. Grenzgeb.* 17:773–778.
- Soler–Rivas, C., A. C. Möller, N. Arpin, J. M. Olivier, H. J. Wichers. 2001. Induction of a tyrosinase mRNA in *Agaricus bisporus* upon treatment with a tolaasin preparation from *Pseudomonas tolaasii*. *Physiol. Mol. Plant Pathol.* 58:95–99.
- Wheeler, M. H., Stipanovic, R. D. 1979. The effects of tricyclazole on melanin biosynthesis in *Thielaviopsis basicola*. *Proc. 37th Ann. Meet. Electron Microsc. Soc. Am.*, ed. G. W. Bailey, PP. 268–269.
- Wheeler, M. H., Stipanovic, R. D. 1985. Melanin biosynthesis and the metabolism of flaviolin and 2–hydroxyjuglone in *Wangiella dermatitidis*. *Arch. Microbiol.* 142:234–241.
- Wheeler, M. H., Tolmsoff, W. J., Bell, A. A. 1977. Ultrastructure of melanin formation in *Curvularia* sp., *Alternaria* sp., and *Drechslera sorokiniana*. *Proc. 35th Ann. Meet. Electron Microsc. Soc. Am.*, PP. 398–399.
- Wheeler, M. H., Tolmsoff, W. J., Bell, A. A. 1978. Ultrastructural and chemical distinction of melanins formed by *Verticillium dahliae* from (+)–scytalone, 1,8–dihydroxynaphthalene, catechol, and L–3,4–dihydroxynaphthalene. *Can. J. Microbiol.* 24:289–297.
- Wichers, H. J., M. Hendriks, C. E. M. Ebbelaar, G. Biancone, F. A. Hoerberichts, H. Mooibroek and C. Soler–Rivas. 2003. Cloning, expression and characterisation of two tyrosinase cDNAs from *Agaricus bisporus*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 61:336–341.
- Woloshuk, C. P., H. D. Sisler, E. L. Vigil, 1983. Action of the antipenetrant, tricyclazole, on appressoria of *Pyricularia oryzae*. *Physiol. Plant Pathol.* 22:245–259.
- Zeun, R., Buchenauer, H. 1985. Effect of tricyclazole on production and melanin contents of sclerotia of *Botrytis cinerea*. *Phytopathol. Z.* 112:259–267.