

光化学系II光阻害の修復過程*

東京大学 大学院理学系研究科

宮田 一範* 寺島 一郎

光は植物にとって必要不可欠な資源である。しかし、葉への入射光が強いと葉の光合成系は光阻害を受ける。光阻害の程度は、光化学系IIの光による不活性化と、不活性化後の修復とのバランスによって決まる。これまで、最も有力な光阻害のメカニズムを説明する仮説は過剰エネルギー説であったが、2005年に2ステップ説が発表された。これは、光阻害における光化学系IIの不活性化が2段階に渡って起こるという説である。光化学系IIが2段階で不活性化されるなら、修復も2段階で起こる必要があるため、光阻害の修復過程も再検討する必要がでてきた。本稿では、MnクラスターとD1タンパク質の2つの修復過程について紹介する。

1. はじめに

植物の光合成において光は必須である。しかし、入射光が強すぎると光合成速度は低下し、光合成の光阻害と呼ばれる現象が起こる。光阻害研究のパイオニアは、クロレラを用いた実験を行ったKokである。Kokは光阻害を「光合成生物において過剰な強さの可視光が光合成活性を低下させる現象」と定義した。この定義は、植物を用いた研究でも踏襲されている²⁾。光阻害の主な原因は、光エネルギーによって光化学系II（以下PSII）が不活性化されることである。PSIIが不活性化する仕組みについては様々な説が唱えられてきた。現在有力なものは、PSII中のD1タンパク質が過剰エネルギーにより損傷されるとする過剰エネルギー説^{3,4)}と、PSII酸素発生複合体中のMnクラスターが不活性化された後に、PSII中のD1タンパク質が損傷されるという2ステップ説である。この2ステップ説は植物⁵⁾と好熱性のシアノバクテリア⁶⁾を用いた実験結果に基づいて提唱された。どちらの説が正しいのか、どちらの説も正しいのかの決着は未だ付いていない。ただし、どちらの説でも、PSIIの反応中心を擁するD1タンパク質が光エネルギーによって損傷されることは共通している。損傷されたD1タンパク質は新規に合成されたD1タンパク質と差し替えられる。この修復活性は高いので、正味の光阻害の程度は損傷と修復のバランスから決定される⁷⁾。入射光が弱いとPSII修復速度がPSII損傷速度に充分追従するの

で、見かけ上の光阻害は起こらない。特に、PSII修復速度を決定づけるD1タンパク質のターンオーバーは速い⁸⁾。修復は暗黒下では起こらず、修復には最適な光強度があることがわかっている⁹⁾。本稿では、Mnクラスターの修復と、D1タンパク質の修復について解説する。

2. 光阻害中の2つの修復過程

植物における光阻害の修復には、葉緑体由来のタンパク質ターンオーバーが必要である¹⁰⁾。植物、緑藻そしてシアノバクテリアも光阻害を受けることを考えると、光阻害は光合成生物にとって避けられない現象であり、修復過程もまたよく保存されてきた必須の過程であると考えられる。葉緑体における光阻害の修復過程には光が必要である⁹⁾。特に、*psbA* mRNAの発現量は強光によって増加する¹¹⁾。また、D1タンパク質を分解するFtsHの6量体形成¹²⁾や、D1タンパク質のチラコイド膜への取り込みに、光によって形成されるチラコイド膜の ΔpH が必要である¹³⁾。タンパク質の分解と生合成にはATPも必要である。その量は葉緑体の光リン酸化活性で賄うことができる量である¹⁴⁾。

一方、*psbA* mRNAの翻訳は活性酸素種によって阻害される^{15,16)}。これらにより、照射光の上昇とともに修復速度定数が増加するが、活性酸素種が生じがちな1000 $\mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$ を超えるような強光下では修復速度定数が低下することが説明できる^{9,14,17)}。

* 解説特集「光阻害」

* 連絡先 E-mail: rinoduka@gmail.com

光阻害の修復に必要なエネルギーは、強光回避反応によって減らすことができる¹⁸⁾。一方、反応中心への過剰エネルギーを減らす方法としては、non-photochemical quenchingによって熱として散逸する仕組みなどがある。これら強光の回避と過剰エネルギーの熱散逸機構とにかかるエネルギーについてはすでに総説にまとめられており¹⁹⁾、話が修復過程から離れてしまうので割愛する。

D1タンパク質ターンオーバーには ΔpH やATPが必要な過程がいくつかある一方、Mnクラスターの修復過程においては、これらが必要な過程は確認されていない。ただし、遊離したMnイオンがMnクラスターに戻るには光エネルギーが必要である^{20,21)}。本稿では、まず、酸素発生系の修復について述べる。この問題については、Ono²²⁾の総説があること、光阻害を受けたPSIIのMnクラスターの修復に、この知見が全て適用されるとは言い切れないことから、ここでは概要だけを説明する。

3. Mnクラスターの修復

単離した葉緑体をTrisもしくはNH₂OHで処理すると酸素発生複合体からMnイオンが遊離する。この酸素発生複合体の活性の修復には、大きく分けて3つの要素が必要となる。1つは光である。遊離したMn²⁺がMnクラスターにMn(II)の形で結合した後、PSII core complexで電子伝達が起こるとMn(II)はMn(III)となり、Mnクラスターとして安定してPSIIに結合する^{21,22)}。葉緑体全体の電子伝達は必要なく、PSII core complexにおける電子伝達が重要である²³⁾。もう1つは陽イオンである。酸素発生複合体の要であるMnクラスターは4つのMnと1つのCaそして5つのOが歪んだ椅子構造をとっていることが明らかになっている²⁴⁾。そ

の構造ゆえか、MnイオンがMnクラスターから遊離したことにより不活性化した酸素発生複合体の再活性化には、MnイオンとともにCaイオンも必要である²¹⁾。これらのことは*in vitro*における実験によって明らかにされた。さらに、葉でも同様に酸素発生複合体の活性の修復が起きているであろうことが確かめられている^{25,26)}。最後の1つはD1タンパク質である。PSII中において酸素を発生するMnクラスターの構造維持と機能制御にはD1タンパク質のYzの他、複数のアミノ酸残基が関わっている²⁷⁻²⁹⁾。さらに、酸素発生複合体の光再活性化には他のPSIIのタンパク質も関与していることが明らかになっている³⁰⁾。

光エネルギーによってMnイオンが遊離したMnクラスターは、どのようにして再活性化されうるだろうか。予想される模式図(図1)を用いて整理しよう。

1. 光エネルギーがMnクラスター中のMnに吸収される。
2. 光エネルギーによって励起されたMnは、Mnクラスターより遊離する。
3. 遊離したMn²⁺はD1タンパク質の残基と不安定に結合する。
4. 光エネルギーによってPSIIで電子伝達が起こると、D1タンパク質が電子伝達により失った電子をMn(II)より引き込む。
5. 電子を失ったMn(III)は残りのMnと結合し、Mnクラスターが復活する。

光エネルギーによって不活性化したMnクラスターは、以上のようにして光再活性化されうる。しかし、2ステップ説においてMnイオンが光エネルギーによってMnクラスターから遊離する際の量子収率と、その後の光再活性化の量子収率は、ともに研究例がない。したがって、2ステップ説を前提としたMnクラス

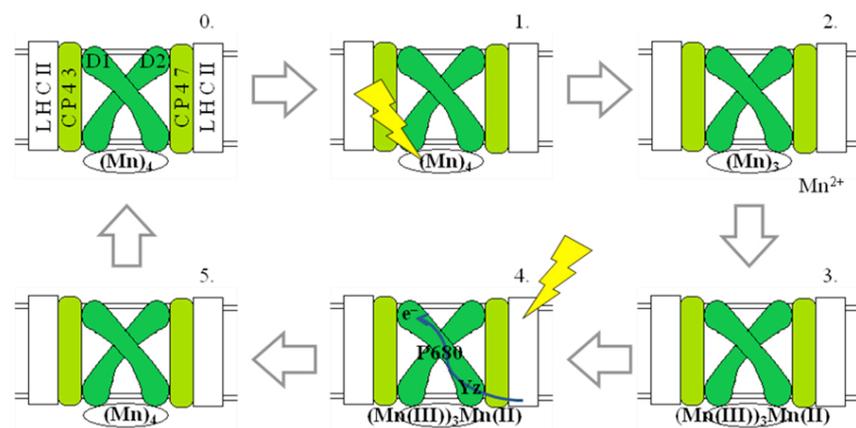


図1 Mnクラスターの不活性化と光再活性化の過程

D1、D2、CP43、CP47、LHCIIは、PSII-LHCII超複合体中の各タンパク質を表す。太字のMnは酸素発生複合体中に存在しているMn原子を表し、細字のMnはMnクラスターより遊離したMnイオンを表す。YzとP680はD1タンパク質の電子伝達に関する部位を表し、e⁻は電子伝達される電子を表す。

ターの光再活性化の研究は今後の課題である。また、Mnイオンが外れた酸素発生複合体のフラッシュ光による光再活性化時に、H₂O₂が存在すると活性が阻害されることも知られている²⁰⁾。活性酸素種による修復系阻害のターゲットとして酸素発生複合体の光再活性化過程も考慮する必要があるだろう。

4. D1タンパク質の修復

不活性化したPSIIの反応中心であるD1タンパク質の修復は、D1タンパク質の分解と新規合成との2つの過程に分けられる。D1タンパク質のターンオーバーには様々な酵素が関わっているが、それらの全てが植物、緑藻そしてシアノバクテリアに共通して発見されているわけではない³¹⁾。本稿では植物に関する知見を基に解説する。

損傷されたD1タンパク質の分解

光エネルギーによって損傷されたD1タンパク質がPSII中にあると、PSIIによる電子伝達が行われない。したがって、不活性化したPSIIからD1タンパク質を取り除く必要がある。PSIIは集光複合体II (LHCII)と超複合体を形成しているため事態は複雑である。まず、PSIIのD1、D2、CP43がSTN8によってリン酸化され³²⁾、PSII-LHCII超複合体が解体される。このリン酸化を制限すると、損傷したD1タンパク質の分解速度も制限される³³⁾。このことから、PSIIのリン酸化は、不活性化されたPSIIを識別する他、複合体から不活性化されたPSIIを引き離す役割があると予想されている³⁴⁾。解体されたPSIIは、グラナスタッキングから解放されてストロマに面しているチラコイド膜へと移動すると考えられてきた³⁵⁾。しかし、損傷したD1タンパク質を分解する6量体FtsHがPSII近傍のグラナに存在している

ことから、グラナがアンスタックしたり^{36,37)}、グラナ部チラコイドが水平方向に収縮することにより³⁸⁾、膜タンパク質の行き来やストロマチラコイドとの物質のやりとりが可能になるという説が唱えられている。その後、解体されたPSIIは脱リン酸化され、損傷を受けたD1タンパク質の分解が始まる³⁹⁾。

損傷D1タンパク質の分解は、主にATP依存のFtsHとATP非依存のDegが行う⁴⁰⁾。はじめに、D1タンパク質はDeg2によって10 kDと23 kDに分かれる⁴¹⁾。その後、23 kDの断片は主にFtsHによって分解され^{42,43)}、残りの10 kDはDeg1やClpなどによって分解される^{44,45)}。ただし、Deg2の欠損

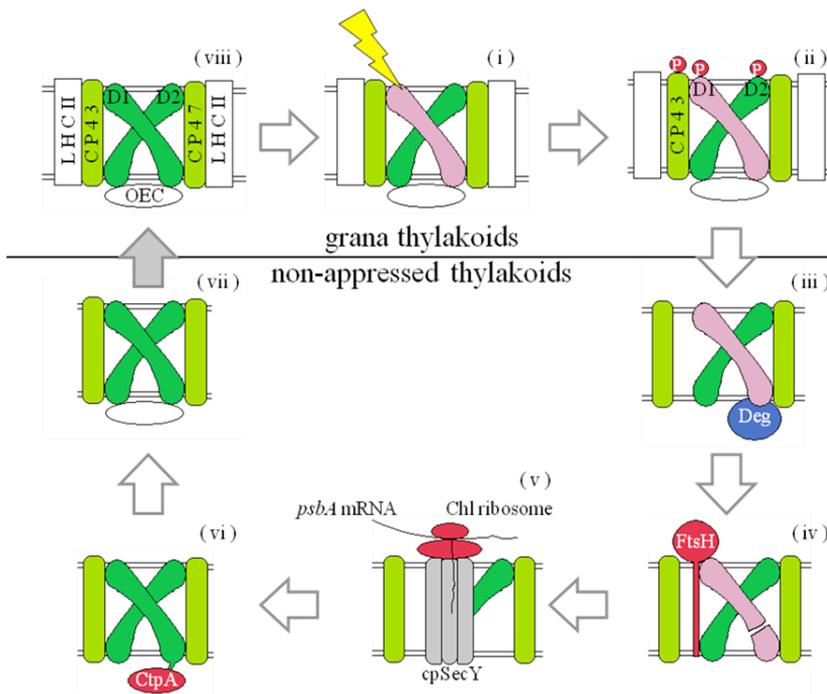


図2 D1タンパク質の修復サイクル

D1、D2、CP43、CP47、LHCIIは、PSII-LHCII超複合体中の各タンパク質を表し、OECは酸素発生複合体を表す。Degは、ATP非依存性タンパク質分解酵素を表し、FtsH、CtpAはATP依存性タンパク質分解酵素を表す。cpSecYは合成中のD1タンパク質をチラコイド膜へ嵌め込むtransloconである。Chl ribosomeは葉緑体リボソームを表し、psbA mRNAはD1タンパク質をコードしたmRNAである。(i) 過剰エネルギーによってD1タンパク質が不活性化される。(ii) 不活性化されたD1タンパク質を含むPSIIはリン酸化され、グラナスタッキングから外れる。(iii) ストロマチラコイドとなった部分で、不活性化されたD1タンパク質はDegによって開裂される。(iv) 開裂されたもの、開裂されていないものも含め、不活性化されたD1タンパク質は主にFtsHによって分解される。(v) 葉緑体リボソームがcpSecYと結合し、psbA mRNAにより新しいD1タンパク質を合成しつつ、PSII core complex中のチラコイド膜へ挿入する。(vi) 新合成D1タンパク質はCtpAによるプロセッシングで成熟する。(vii) 成熟D1タンパク質を含んだPSII core complexに酸素発生複合体が結合する (ストロマチラコイドからグラナチラコイドへの移動は不明な部分が多いので、灰色の矢印で示した)。(viii) 修復されたPSIIは、PSII-LHCII超複合体となり、グラナスタッキングに組み込まれ、再び電子伝達に寄与する。

した変異体において光阻害に影響が見られないこと⁴⁶⁾から、現在では、FtsHによるD1タンパク質の分解が主な経路であり、Degによる分解は補助的なものであると考えられている⁴⁵⁾。

新しいD1タンパク質の生合成

PSII core complexから損傷されたD1タンパク質が除去された後は、D1タンパク質を新規に合成しなければならない。D1タンパク質は葉緑体にコードされており、*psbA* mRNAと葉緑体リボソームによって合成される。D1タンパク質は、合成されながらPSII core complexに挿入されなければならない。そのためには、cpSecYとよばれる葉緑体コードのtransloconが、葉緑体リボソームと結合し、合成されていくD1タンパク質をstromaチラコイド膜中のPSII core complexに埋め込む^{13,47)}。新規合成D1タンパク質は、そのままでは活性を持たず、CtpAによって、C末端においてプロセッシングを受けて成熟する⁴⁸⁾。このプロセッ

グによる成熟は、CP43の結合の他、酸素発生複合体の結合に必須である^{35,49,50)}。

修復されたPSIIは再びグラナチラコイドへと移動し、PSII-LHCII超複合体を形成して電子伝達反応に従事する。この最後の過程には多様な補助タンパク質が必要となることが明らかになっているが³¹⁾、各々の役割まではっきりと明らかになっているわけではない。以上の全体像を図2にまとめた。

5. 光阻害の修復過程

これまで挙げてきた2つの修復過程を基にして、光阻害における修復過程を考えると、3つの場合が想定される。①Mnクラスターの修復のみが起こる場合、②D1タンパク質のターンオーバーのみが起こる場合、③D1タンパク質のターンオーバー+Mnクラスターの修復が起こる場合である。③ではまずD1タンパク質が分解されると予想されている⁵¹⁾。また、D1タンパク質のターンオーバー中、PSII core complexに

は、本来、酸素発生複合体が結合する付近にPsb27が結合しており、これによってPSII core complexは不活性化されている^{52,53)}。実際、Psb27が欠損した変異体では光阻害による修復活性が大幅に減少する⁵⁴⁾。Psb27がPSII core complexから離れ、酸素発生複合体がPSII core complexに結合するまでの間にPratA様のタンパク質LPA1によってMnイオンがD1タンパク質に結合すると考えられる^{55,56)}。PratAはシアノバクテリアに

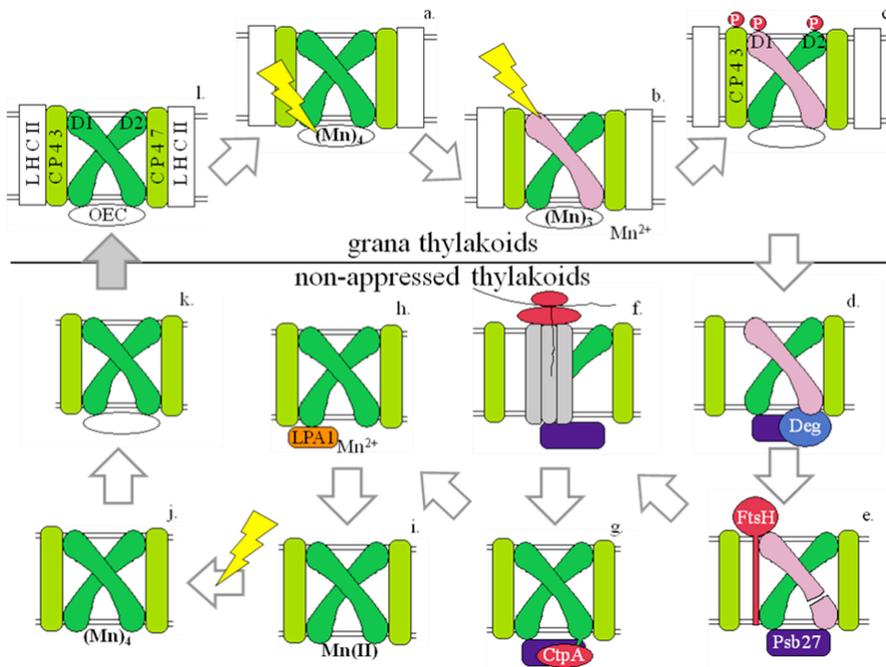


図3 2ステップ説に基づいた光阻害の修復サイクル

各タンパク質やイオンは図1、2と共通している。Psb27とLPA1については本文を参照。a. 光エネルギーがMnクラスター中のMnに吸収されると、励起されたMnは、Mnクラスターより遊離する。b. 不活性化された酸素発生複合体を持つPSIIが過剰エネルギーによって不活性化される。c. 不活性化されたD1タンパク質を含むPSIIはリン酸化され、グラナスタッキングから外れ、OECが外れたPSII反応中心にPsb27が結合する。d-g. 図2 (ii)-(v)と同様である。h. 成熟D1タンパク質を含んだPSII core complexからPsb27が外れ、LPA1がMnイオンをD1タンパク質に運ぶ。i. 運ばれたMnイオンは、D1タンパク質の残基に不安定に結合する。j. 光エネルギーによってPSIIで電子伝達が起こると、D1タンパク質が電子伝達により失った電子をMn(II)より引き込む。電子を失ったMn(II)はMn(III)となり、D1タンパク質と安定して結合する。k. 光エネルギーによってMnイオンがD1タンパク質と結合し、Mnクラスターが再活性化される。l. 酸素発生複合体タンパク質が結合する。m. 修復されたPSIIは、PSII-LHCII超複合体となり、グラナスタッキングに組み込まれ、再び電子伝達に寄与する。

において、新規に構築されるPSII core complexにMnイオンを運ぶMn transporterであることが示されている⁵⁵⁾。植物にはPratAのhomologはないが、植物のLPA1が、緑藻のREP27と同様の機能を持つと予想されている⁵⁶⁻⁵⁹⁾。Psb27がPSII修復過程のみならず、新規に構築されるPSII core complexでも働くことから⁶⁰⁾、LPA1も両方の過程で働いている可能性がある。Mnイオンを結合したPSII core complexは、光活性化によってMnクラスターを構築する。おそらくその後、PSII core complexの内腔側で酸素発生複合体が結合する。③の過程は図3にまとめた。

しかし、48時間の4°Cにおける暗黒処理によってMnクラスターからMnイオンを外したキュウリ葉²⁶⁾に、光を照射すると、弱光でこそ光再活性化が起こるが、強光では再活性化が阻害される(図4)。もし、全ての光阻害が2ステップ説によって起こっていると仮定すると、強光下では、PSII core complexにMnが組み込まれMnクラスターが構築される段階が阻害されると考えられ、これにより修復全体が起こらない可能性がある。そのような状況では、Mnクラスターが修復される前にD1タンパク質が不活性化されてしまうはずだからである。しかし、室温処理葉では、かなりの強光下でもD1タンパク質の修復は起きる。

図4のデータは、4°Cで暗黒下に48時間においた

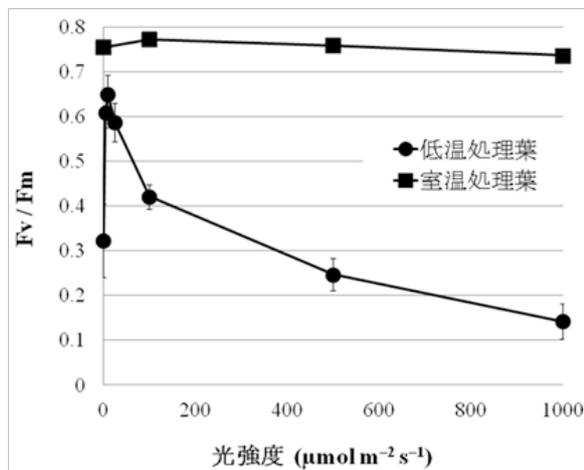


図4 MnクラスターからMnイオンが外れ、不活性化したキュウリ葉の光再活性化と光強度の相関 (Miyata and Terashima 未発表)

●は4°Cで暗黒下に48時間置いた後、様々な光強度 ($\mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$) の光を室温で30分照射した後のPSII最大量子収率 (Fv/Fm) を示す。光照射前のFv/Fmは、0 $\mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$ のときのFv/Fmと同じである。■は低温処理を行うことなく、様々な光強度の光を室温で30分照射した後のPSII最大量子収率を示す。n = 3、エラーバーは標準偏差。

キュウリ葉において得られたものなので、強光による酸素発生系の再活性化の阻害は、MnクラスターもしくはD1タンパク質の修復活性が下がっていたことによる可能性がある。また、MnクラスターからMnイオンが2つ外れてしまうと²⁶⁾、Mnクラスターの修復が光によって阻害されやすくなる可能性もあるだろう。

2ステップ説により光阻害の新たな損傷のメカニズムが提唱された。しかし、光阻害の修復過程や、修復後のPSIIとMnクラスターの動態が不明確なままであるために、2ステップ説を前提とした修復過程はまだ闇に包まれている。修復されたPSIIにMnクラスターがどのように結合するのか、そもそも、MnクラスターはD1タンパク質のターンオーバー中、PSII core complexから解離しているのかなど、光阻害の修復過程におけるMnクラスターの実態解明が、今後の大きな課題である。

謝辞

今回の執筆は、茨城大学 工学部 生体分子機能工学科の小野高明教授による御指導がなければ、実現しなかった。厚く御礼申し上げます。また、初の総説執筆の機会を与えてくださった埼玉大学 大学院理工学研究科生命科学部門の西山佳孝准教授、そして執筆を決意させてくださった神戸大学 大学院農学研究科の三宅親弘准教授に感謝申し上げます。

Received July 12, 2013, Accepted July 23, 2013, Published August 31, 2013

参考文献

1. Kok, B. (1956) On the inhibition of photosynthesis by intense light. *Biochim. Biophys. Acta* 21, 234-244.
2. Powles, S. B. (1984) Photoinhibition of photosynthesis induced by visible light. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 35, 15-44.
3. Ögren, E., Öquist, G., and Hällgren, J. E. (1984) Photoinhibition of photosynthesis in *Lemna gibba* as induced by the interaction between light and temperature I. Photosynthesis *in vivo*. *Physiol. Plant.* 62, 181-186.
4. Vass, I., Styring, S., Hundal, T., Koivuniemi, A., Aro, E., and Andersson, B. (1992) Reversible and irreversible intermediates during photoinhibition of photosystem II: stable reduced Q_A species promote

- chlorophyll triplet formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 89, 1408-1412.
5. Hakala, M., Tuominen, I., Keränen, M., Tyystjärvi, T., and Tyystjärvi, E. (2005) Evidence for the role of the oxygen-evolving manganese complex in photoinhibition of Photosystem II. *Biochim. Biophys. Acta* 1706, 68-80.
 6. Ohnishi, N., Allakhverdiev, S. I., Takahashi, S., Higashi, S., Watanabe, M., Nishiyama, Y., and Murata, N. (2005) Two-step mechanism of photodamage to photosystem II: step 1 occurs at the oxygen- evolving complex and step 2 occurs at the photochemical reaction center. *Biochemistry* 44, 8494-8499.
 7. Aro, E. M., Virgin, I., and Andersson, B. (1993) Photoinhibition of photosystem II. Inactivation, protein damage and turnover. *Biochim. Biophys. Acta* 1143, 113-134.
 8. Greenberg, B. M., Gaba, V., Mattoo, A. K., and Edelman, M. (1987) Identification of a primary *in vivo* degradation product of the rapidly-turning-over 32 kd protein of photosystem II. *EMBO J.* 6, 2865-2869.
 9. Chow, W. S., Lee, H. Y., He, J., Hendrickson, L., Hong, Y. N., and Matsubara, S. (2005) Photoinactivation of photosystem II in leaves. *Photosynth. Res.* 84, 35-41.
 10. Greer, D. H., Berry, J. A., and Björkman, O. (1986) Photoinhibition of photosynthesis in intact bean leaves. Role of light and temperature, requirement for chloroplast-protein synthesis during recovery. *Planta* 168, 253-260.
 11. Kettunen, R., Pursiheimo, S., Rintamäki, E., van Wijk, K. J., and Aro, E. M. (1997) Transcriptional and translational adjustments of *psbA* gene expression in mature chloroplasts during photoinhibition and subsequent repair of photosystem II. *Eur. J. Biochem.* 247, 441-448.
 12. Yoshioka, M., and Yamamoto, Y. (2011) Quality control of Photosystem II: Where and how does the degradation of the D1 protein by FtsH proteases start under light stress? – Facts and hypotheses. *J. Photochem. Photobiol. B* 104, 229-235.
 13. Zhang, L., Paakkarinen, V., van Wijk, K. J., and Aro, E. M. (2000) Biogenesis of the chloroplast-encoded D1 protein: regulation of translation elongation, insertion, and assembly into photosystem II. *Plant Cell* 12, 1769-1782.
 14. Miyata, K., Noguchi, K., and Terashima, I. (2012) Cost and benefit of the repair of photodamaged photosystem II in spinach leaves: Roles of acclimation to growth light. *Photosynth. Res.* 113, 165-180.
 15. Nishiyama, Y., Yamamoto, H., Allakhverdiev, S. I., Inaba, M., Yokota, A., and Murata, N. (2001) Oxidative stress inhibits the repair of photodamage to the photosynthetic machinery. *EMBO J.* 20, 5587-5594.
 16. Nishiyama, Y., Allakhverdiev, S. I., and Murata, N. (2011) Protein synthesis is the primary target of reactive oxygen species in the photoinhibition of photosystem II. *Physiol. Plant.* 142, 35-46.
 17. Kato, M. C., Hikosaka, K., and Hirose, T. (2002) Photoinactivation and recovery of photosystem II in *Chenopodium album* leaves grown at different levels of irradiance and nitrogen availability. *Funct. Plant Biol.* 29, 787-795.
 18. Raven, J. A. (1989) Fight or flight: the economics of repair and avoidance of photoinhibition of photosynthesis. *Funct. Ecol.* 3, 5-19.
 19. Raven, J. A. (2011) The cost of photoinhibition. *Physiol. Plant.* 142, 87-104.
 20. Ono, T., and Inoue, Y. (1987) Reductant-sensitive intermediates involved in multi-quantum process of photoactivation of latent O₂-evolving system. *Plant Cell Physiol.* 28, 1293-1299.
 21. Tamura, N., and Cheniae, G. (1987) Photoactivation of the water-oxidizing complex in Photosystem II membranes depleted of Mn and extrinsic proteins. I. Biochemical and kinetic characterization. *Biochim. Biophys. Acta* 890, 179-194.
 22. Ono, T. (2001) Metallo-radical hypothesis for photoassembly of (Mn)₄-cluster of photosynthetic oxygen evolving complex. *Biochim. Biophys. Acta* 1503, 40-51.
 23. Tamura, N., Kamachi, H., Hokari, N., Masumoto, H., and Inoué, H. (1991) Photoactivation of the water-oxidizing complex of photosystem II core complex depleted of functional Mn. *Biochim. Biophys. Acta* 1060, 51-58.
 24. Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J. R., and Kamiya, N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* 473, 55-60.
 25. Terashima, I., Huang, L. K., and Osmond, C. B. (1989) Effects of leaf chilling on thylakoid functions, measured at room temperature, in *Cucumis sativus* L. and *Oryza sativa* L. *Plant Cell Physiol.* 30, 841-850.
 26. Shen, J. R., Terashima, I., and Katoh, S. (1990) Cause for dark, chilling-induced inactivation of photosynthetic oxygen-evolving system in cucumber leaves. *Plant Physiol.* 93, 1354-1357.
 27. Diner, B. A. (2001) Amino acid residues involved in the coordination and assembly of the manganese cluster of photosystem II. Proton-coupled electron transport of the redox-active tyrosines and its relationship to water oxidation. *Biochim. Biophys. Acta* 1503, 147-163.
 28. Debus, R. J. (2001) Amino acid residues that modulate the properties of tyrosine Y_z and the manganese cluster in the water oxidizing complex of photosystem II. *Biochim. Biophys. Acta* 1503, 164-186.
 29. Kimura, Y., and Ono, T. (2006) Structural and functional studies of photosynthetic oxygen evolving Mn cluster by means of FTIR spectroscopy. *Biophysics* 46, 124-129
 30. Ishikawa, Y., Yamamoto, Y., Otsubo, M., Theg, S. M., and Tamura, N. (2002) Chemical modification of amine groups on PS II protein(s) retards photoassembly of the photosynthetic water-oxidizing complex. *Biochemistry*

- 41, 1972-1980.
31. Mulo, P., Sirpiö, S., Suorsa, M., and Aro, E. M. (2008) Auxiliary proteins involved in the assembly and sustenance of photosystem II. *Photosynth. Res.* 98, 489-501.
 32. Vainonen, J. P., Hansson, M., and Vener, A. V. (2005) STN8 protein kinase in *Arabidopsis thaliana* is specific in phosphorylation of photosystem II core proteins. *J. Biol. Chem.* 280, 33679-33686.
 33. Aro, E. M., Kettunen, R., and Tyystjärvi, E. (1992) ATP and light regulate D1 protein modification and degradation. Role of D1* in photoinhibition. *FEBS Lett.* 297, 29-33.
 34. Yokthongwattana, K., and Melis, A. (2006) Photoinhibition and Recovery. in *Oxygenic Photosynthesis: Mechanism of a Photosystem II Damage and Repair Cycle* (Demmig-Adams, B., Adams III, W. W., and Mattoo, A. K., Eds.) pp. 175-191, Springer Netherlands, Heidelberg, Germany.
 35. Baena-González, E., and Aro, E. M. (2002) Biogenesis, assembly and turnover of photosystem II units. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 357, 1451-1460.
 36. Khatoon, M., Inagawa, K., Pospíšil, P., Yamashita, A., Yoshioka, M., Lundin, B., Horie, J., Morita, N., Jajoo, A., Yamamoto, Y., and Yamamoto, Y. (2009) Quality control of photosystem II: Thylakoid unstacking is necessary to avoid further damage to the D1 protein and to facilitate D1 degradation under light stress in spinach thylakoids. *J. Biol. Chem.* 284, 25343-25352.
 37. Yoshioka, M., Nakayama, Y., Yoshida, K., Ohashi, K., Morita, N., Kobayashi, H. and Yamamoto, Y. (2010) Quality control of photosystem II: FtsH hexamers are localized near photosystem II at grana for the swift repair of damage. *J. Biol. Chem.* 285, 41972-41981.
 38. Herbstová, M., Tietz, S., Kinzel, C., Turkina, M. V., and Kirchhoff, H. (2012) Architectural switch in plant photosynthetic membranes induced by light stress. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109, 20130-20135.
 39. Rintamäki, E., Kettunen, R., and Aro, E. M. (1996) Differential D1 dephosphorylation in functional and photodamaged photosystem II centers. *J. Biol. Chem.* 271, 14870-14875.
 40. Adam, Z., and Clarke, A. K. (2002) Cutting edge of chloroplast proteolysis. *Trends Plant Sci.* 7, 451-456.
 41. Haußühl, K., Andersson, B., and Adamska, I. (2001) A chloroplast DegP2 protease performs the primary cleavage of the photodamaged D1 protein in plant photosystem II. *EMBO J.* 20, 713-722.
 42. Spetea, C., Hundal, T., Lohmann, F., and Andersson, B. (1999) GTP bound to chloroplast thylakoid membranes is required for light-induced, multienzyme degradation of the photosystem II D1 protein. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96, 6547-6552.
 43. Lindahl, M., Spetea, C., Hundal, T., Oppenheim, A. B., Adam, Z., and Andersson, B. (2000) The thylakoid FtsH protease plays a role in the light-induced turnover of the photosystem II D1 protein. *Plant Cell* 12, 419-431.
 44. Kato, Y., and Sakamoto, W. (2009) Protein quality control in chloroplasts: a current model of D1 protein degradation in the photosystem II repair cycle. *J. Biochem.* 146, 463-469.
 45. Kato, Y., Sun, X., Zhang, L., and Sakamoto, W. (2012) Cooperative D1 degradation in the photosystem II repair mediated by chloroplastic proteases in *Arabidopsis*. *Plant Physiol.* 159, 1428-1439.
 46. Huesgen, P. F., Schuhmann, H., and Adamska, I. (2006) Photodamaged D1 protein is degraded in *Arabidopsis* mutants lacking the Deg2 protease. *FEBS Lett.* 580, 6929-6932.
 47. Zhang, L., Paakkari, V., Suorsa, M., and Aro, E. M. (2001) A SecY homologue is involved in chloroplast-encoded D1 protein biogenesis. *J. Biol. Chem.* 276, 37809-37814.
 48. Inagaki, N., Maitra, R., Satoh, K., and Pakrasi, H. B. (2001) Amino acid residues that are critical for in vivo catalytic activity of CtpA, the carboxyl-terminal processing protease for the D1 protein of photosystem II. *J. Biol. Chem.* 276, 30099-30105.
 49. Diner, B. A., Ries, D. F., Cohen, B. N., and Metz, J. G. (1988) COOH-terminal processing of polypeptide D1 of the photosystem II reaction center of *Scenedesmus obliquus* is necessary for the assembly of the oxygen-evolving complex. *J. Biol. Chem.* 263, 8972-8980.
 50. Roose, J. L., and Pakrasi, H. B. (2004) Evidence that D1 processing is required for manganese binding and extrinsic protein assembly into photosystem II. *J. Biol. Chem.* 279, 45417-45422.
 51. Nishiyama, Y., Allakhverdiev, S. I., and Murata, N. (2006) A new paradigm for the action of reactive oxygen species in the photoinhibition of photosystem II. *Biochim. Biophys. Acta* 1757, 742-749.
 52. Nowaczyk, M. M., Hebel, R., Schlodder, E., Meyer, H. E., Warscheid, B., and Rögner, M. (2006) Psb27, a cyanobacterial lipoprotein, is involved in the repair cycle of photosystem II. *Plant Cell* 18, 3121-3131.
 53. Grasse, N., Mamedov, F., Becker, K., Styring, S., Rögner, M., and Nowaczyk, M. M. (2011) Role of novel dimeric Photosystem II (PSII)-Psb27 protein complex in PSII repair. *J. Biol. Chem.* 286, 29548-29555.
 54. Chen, H., Zhang, D., Guo, J., Wu, H., Jin, M., Lu, Q., Lu, C., and Zhang, L. (2006) A Psb27 homologue in *Arabidopsis thaliana* is required for efficient repair of photodamaged photosystem II. *Plant Mol. Biol.* 61, 567-575.
 55. Stengel, A., Gügel, I. L., Hilger, D., Rengstl, B., Jung, H., and Nickelsen, J. (2012) Initial steps of photosystem II de novo assembly and preloading with manganese take place in biogenesis centers in *Synechocystis*. *Plant Cell* 24, 660-675.
 56. Peng, L., Ma, J., Chi, W., Guo, J., Zhu, S., Lu, Q., Lu, C., and Zhang, L. (2006) LOW PSII ACCUMULATION1 is involved in efficient assembly

- of photosystem II in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Cell* 18, 955-969.
57. Park, S., Khamai, P., Garcia-Cerdan, J. G., and Melis, A. (2007) REP27, a tetratricopeptide repeat nuclear-encoded and chloroplast-localized protein, functions in D1/32-kD reaction center protein turnover and photosystem II repair from photodamage. *Plant Physiol.* 143, 1547-1560.
58. Dewez D, Park S, García-Cerdán JG, Lindberg P, Melis A. (2009) Mechanism of REP27 protein action in the D1 protein turnover and photosystem II repair from photodamage. *Plant Physiol.* 151, 88-99.
59. Nickelsen, J., and Rengstl, B. (2013) Photosystem II assembly: from cyanobacteria to plants. *Annu. Rev. Plant Biol.* 64, 609-635.
60. Becker, K., Cormann, K. U., and Nowaczyk, M. M. (2011) Assembly of the water-oxidizing complex in photosystem II. *J. Photochem. Photobiol. B* 104, 204-211.

The Repair Processes of Photoinhibited Photosystem II

Kazunori Miyata*, Ichiro Terashima

Graduate School of Science, The University of Tokyo