

光合成のエントロピー論再考： 階層的な生命世界を駆動するエントロピー差／不均一性

東京大学 大学院 総合文化研究科
佐藤 直樹*

1. はじめに

地上の全ての生命が基本的には光合成に依存していることは、イメージとしては誰もが認めることであろうが、その必然性を理解することは必ずしも容易ではない。シュレーディンガーが、その著「生命とは何か」の中で、「負のエントロピーを食べている」と表現した¹⁾ことは有名であるが、彼の時代には光合成のエントロピー論が十分に理解されていなかったため、そのことが後に混乱を生じた。まず、エントロピーは正の値しかとらないことが問題となった。しかし、上の表現を、「負のエントロピー変化を実現している」と言い換えれば、まちがいはない。光のエントロピーが負であるという誤解が生じたこともあった。その後、多くの物理系の研究者によって、このことの是非が議論され、出版物にも「光合成には蒸散によるエントロピー排出が必須である」というような形で混乱が反映している(例えば書籍^{2,3)})。さらに、2005年になっても、光化学反応中心では、エントロピー変化がマイナスであるという論文⁴⁾がBBAに掲載されたが、その後、2つの論文で、否定された^{5,6)}。エントロピーというのは、なぜかくも人を惑わす魔法の言葉なのだろうか。本稿は、これまでのエントロピー論を、私なりの視点で大幅に整理しなおし、それに基づいて、光合成に関わるエントロピー論の正しい理解を広めることを目的として執筆した。

2. エントロピーとエントロピー差、秩序、不均一性

エントロピー概念には、大きく分けて次のようなものがある。

(1) 熱力学では、温度 T の系への熱 δq の流入があるとき、エントロピー S の微小変化 dS は次式で定義さ

れる⁷⁻¹⁰⁾。

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad \dots [1]$$

次の(2)で定義される熱力学第三法則により、 $T = 0$ では $S = 0$ と定義される(第三法則エントロピー)。これによれば、 S の絶対値が、 $T = 0$ から所定の温度までの比熱(または相転移熱)の積分として求められる。なお、文献¹⁰⁾は最新の生体エネルギー論の教科書で、学生向けにぜひお勧めしたい本である。

(2) 統計力学では、マクロには同じに見える系がもつミクロに区別できる状態の総数 W を用いて、次のように表される^{7,9,11)}。

$$S = k_B \ln W \quad \dots [2]$$

ここで、 k_B はボルツマン定数($1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)である。もしも、ミクロに区別できる状態のそれぞれの確率が等しくないときには、それぞれの生ずる確率が p_i で与えられるならば、同じことが次の式[3]で計算できる。ただし、 p_i の総和は1とする。

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad \dots [3]$$

(3) 情報理論では、平均情報量 $H(P)$ が⁸⁾、Shannonの情報エントロピーとして定義されている^{12,13)}。

$$H(P) = - \sum_i p_i \log_2 p_i \quad \dots [4]$$

* 連絡先 E-mail: naokisat@bio.c.u-tokyo.ac.jp

ここで、 p_i は事象 i が起きる確率で、 p_i の総和は 1 である。 p_i のセットを P と表す。この情報エントロピーは、上記の統計力学におけるエントロピーとは、ボルツマン定数倍を除いて一致するが、一般には、対数の底を 2 とし、その単位はビットと呼ばれる。1 ビットは、有名な Maxwell のデーモンが信号を認識するときの情報の最少単位であり、統計力学的なエントロピーでは、 $k_B \ln 2 = 0.956 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ に相当する¹³⁾。以下では、情報のエントロピーも、式[3]で考えることにする。ただし、1 モルあたりの量を考える場合には、 k_B の代わりに、そのアボガドロ数 (N_A) 倍である気体定数 R を用いる。

一見異なって見える第一の定義も、ボルツマン分布において、全体のエネルギーが等しい条件で、粒子を多数のエネルギー準位に分配するしかたの総数を考えて、第二の定義に当てはめて計算すると、同じになることがわかっている^{9,11)}。

3. 秩序と不均一性

エントロピーは無秩序の度合いであるといわれることが多いが、果たしてそうであろうか。Landsberg¹⁴⁾ は、秩序 (order) O を次のように定義した。

$$O = (S_{\max} - S) / S_{\max} \quad \dots [5]$$

S はある系のエントロピー、 S_{\max} は、同じ系のあらゆる変数を可能な限りランダムにした場合のエントロピーである。ここで、エントロピー差 (entropy deficit) I を次の式で定義する。

$$I = S_{\max} - S \quad \dots [6]$$

I を最大エントロピーで割ったものが、Landsberg の秩序 O であり、これは、異なる現象の間でも比較できる正規化された秩序の尺度となるとされた。私はこれを、正規化不均一性 (normalized inhomogeneity) と呼ぶことにしたい。というのも、不均一な状態が、日常感覚として「秩序をもつ」ようには見えないことも多いからである。これに対して、エントロピー差 I を、不均一性 (inhomogeneity) と考えることにする。以下では、エントロピー差と不均一性を同じ意味で使うが、対象とする現象にあわせて、適宜使い分けることにする。なお、エントロピー差は、情報科学

の分野で、Brillouin¹³⁾ によって、束縛されたエントロピー bound entropy (free entropy に対する言葉として) と呼ばれたものと同等である。これはまた、筆者が開発した相同タンパク質群の分類ソフトウェア Gclust においても、2次元ヒストグラムの不均一性を評価するために利用されている¹⁵⁾。

4. 生化学反応における自由エネルギー変化とエントロピー差の関係

代謝など生化学反応を考えるときには、自由エネルギーが減少する方向に自発的に反応が進み、そのため、エントロピーだけで考えるのは不適切であると考えられている。しかし、次のように考えると、エントロピー差/不均一性で統一的に理解できる。

生化学反応を考えるときには、自由エネルギー変化 ΔG は、エンタルピー変化 ΔH と、エントロピー変化 ΔS を使って表される。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \dots [7]$$

なお、 T は絶対温度である。アトキンスの教科書⁸⁾ によれば、式[7]は、次のように書き換えられる。

$$-\Delta G / T = -\Delta H / T + \Delta S \quad \dots [8]$$

ここで、 $-\Delta H / T$ は系から外に出た熱量による「環境のエントロピー変化」を意味している。これは、はじめは系の中に閉じこめられていた熱が、環境にも拡がっていくということをあらわして、言い換えれば、熱の空間分布の不均一性の解消に対応するエントロピー変化である。 ΔS は「系の内部でのエントロピー変化」(つまり、2節の最後に述べたように、分子内部の各エネルギー準位への分配の不均一性の解消に対応するエントロピー変化、および、分子の空間分布の拡がりに対応するエントロピー変化) であるので、左辺は「世界全体でのエントロピー変化」に相当する。自由エネルギー変化 ΔG が負であるということは、系と環境を合わせた世界のエントロピー $[-\Delta G / T]$ が増大することを意味している。この意味で考えれば、 $[-\Delta G / T]$ をもって、広義のエントロピー変化と見なすことができる。以下では、これを ΔS^* と定義する。

$$-\Delta G/T \equiv \Delta S^* = S^*_2 - S^*_1 \dots [9]$$

ここで、 S^*_2 は反応後の、 S^*_1 は反応前の、それぞれ広義のエントロピーを表す。

3節で定義したエントロピー差は、数値的には ΔS^* の符号を変えたものに相当するが、その意味は少し違う。広義のエントロピーは、反応の前後で S^*_1 から S^*_2 に増大する。これに対し、「エントロピー差」は、反応前の系に対して定義する量である。反応後のエントロピー S^*_2 を、「もしも反応が起きれば、そこまでエントロピーを増やすことができる」という意味で、最大エントロピー S^*_{\max} と見なすならば、「現在は S^*_{\max} よりもこれだけエントロピーが少なくなっている」という尺度として、 $I = S^*_{\max} - S^*$ を定義することができる(ただし、 $S^* = S^*_1$)。つまり、将来増やしよう、エントロピーの「のびしろ」である。これは、注目する現象によって値が変わってくるが、後に述べるような不均一性の交換を考えるためには、現実的な方法と考えられる。

I を定義する意味は、これが情報量とも等価であるということで、それによって、代謝以外の過程において定義される不均一性と交換が可能になることである。これは従来ほとんど顧みられてこなかったことであるが、多細胞体や生態系の構築では空間的な不均一性が生ずる。また、遺伝情報やタンパク質のアミノ酸配列や立体構造にも情報量がある。不均一性という一つの尺度によって、生命活動全体を記述することができるはずである。

5. 生命のさまざまな局面で表れる量も不均一性で表される

エントロピーという表現は、生命現象を表すのに、抽象的に使われることはあっても¹⁾、具体的に生命現象のさまざまな局面における現象をエントロピーで表そうとすると、不都合が生じることも多く、それが混乱の原因となってきた。しかし、上で定義した不均一性 I を使って、それらを整理し直すことができる。不均一性の交換に関する本格的な議論は、別の機会に発表することとし、ここでは、そのアイデアの概略のみを説明する。

(1) 遺伝情報の不均一性

例えば、長さ N のDNAの平均情報量 $H(P)$ ¹⁶⁾は、全

ての塩基の出現確率が等しければ、

$$\begin{aligned} H(P) &= N \times 4 \times 1/4 \times \log 4 - N \log 1 \\ &= N \log 4 - N \log 1 = N \log 4 \dots [10] \end{aligned}$$

である。底を e とし、 k_B を掛ければ、統計力学的エントロピーになる。第1項は、エントロピーで言えば、 S_{\max} に相当する。塩基の出現確率に偏りがあれば、これよりも少ない。第2項は、配列が一通りに決まっていることを表していて、 S に相当する。ここではゼロであるが、もしも配列の保存性が低ければ、異なる配列が許容される程度に応じてプラスの値になる。また、配列自体の冗長性(たとえば、同じ配列が繰り返している場合や、局所的に同じ塩基が並んでいる場合など)によっても大きくなる。従って、配列の情報量は、エントロピー差 $I = S_{\max} - S$ に対応する。同じことは、タンパク質についても定義でき¹⁷⁾、平均では1アミノ酸残基当たり2.5ビットとなる。

(2) 酵素の不均一性

配列情報のエントロピー差/不均一性が、その情報によって作られる酵素の立体構造形成の自由エネルギー変化の源泉である^{18,19)}。構造の情報量は、1アミノ酸残基あたり約0.5ビットと見積もられている¹⁹⁾。配列の複雑性が進化とともに増加すると推定されている¹⁸⁾。もしも同じアミノ酸組成をもつ多様な配列の集合(ランダム配列)を考えれば、そうした混合物と、正しい酵素分子を比べた場合、酵素(のようなポリペプチド)自体の化学結合に基づく自由エネルギーは同じはずだが、ポリペプチド鎖はいろいろな立体配置をとることができるので、酵素の正しい構造は、可能な多数の構造のうちの一つであるという意味で、不均一性をもつことになる。これは、配列情報の不均一性が姿を変えたものである。これはさらに、酵素による活性化エネルギー低下の原因である。酵素と基質間の特異的結合や特異的反応が可能になるのは、酵素に予め不均一性が付与されているからで、これは酵素の自由エネルギーが仮想的なランダム分子に比べて高くなっていることに相当する。もしも、同じ組成のアミノ酸からできたあらゆる可能なポリペプチド(W_{\max} 個)の中で、活性をもつのはごく少数のものである(W 個)という確率因子を、活量に含めて考えるならば、ごく自然に理解される。この確率

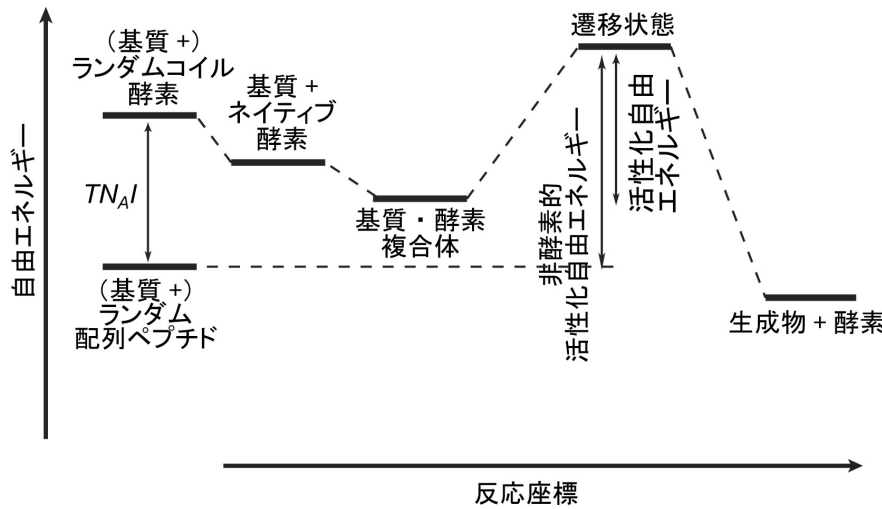


図1 酵素反応における、酵素のもつ仮想的な過剰自由エネルギーが、酵素と基質の結合エネルギー（安定化）を大きくし、さらに、活性化エネルギーを低くしているという仮説の説明図

ランダム配列をもつポリペプチド集団は、正しい配列をもつ酵素に比べて、活量が低いと考えると、正しい酵素はエントロピーに基づく大きな自由エネルギーをもつことになる。これが、ネイティブな酵素の構造を安定化するエネルギーの源泉であり、さらに、酵素と基質の結合エネルギーの源泉である。この結果、非酵素反応（ランダム配列ペプチドの存在下にほぼ相当する）に比べて、活性化エネルギーも低下する。

因子を W / W_{max} とおくと、本当の酵素の化学ポテンシャル（1モルあたりの自由エネルギー）は、仮想的ランダム配列ポリペプチド群の化学ポテンシャルに比べて、 $RT \ln (W_{max} / W) = TN_A I$ だけ高い。ここで、 I は不均一性 $k_B \ln (W_{max} / W)$ である。つまり、酵素は、実は自由エネルギーがはじめから高く、それがネイティブな構造をとる安定化自由エネルギー変化や基質との結合による安定化の自由エネルギー変化を生み出し、活性化自由エネルギーを減らしていると解釈できる（図1）。

こうした解釈は Dewey グループの論文¹⁷⁻¹⁹⁾からの自然な帰結であるが、このことを明確に書いた文献は見当たらないので、これが全く間違いであるという可能性も全くはない。しかし、おそらくこれ以外には考えられないと私は思う。今後さらに定量的な見積もりが必要である。このような酵素の不均一性は、代謝ネットワークのもつ情報量（不均一性）のもとにもなるが、それについては別の機会に譲りたい。

(3) 空間配置や進化の不均一性

さらに、エントロピー差は、多細胞系の細胞集団分布や生態系においても、個体間相互作用や個体の空間的・時間的分布にも容易に適用できる²⁰⁾が、ここで

は詳しく述べる余裕はない。基本的には、式[3]と同じ形の式が使える。進化においても、中立説²¹⁾を考えれば、個体数 n の集団における変異率を x とすると、総変異率 nx のうち $1/n$ が固定されるので、生み出される変異を S_{max} で表し、固定される変異を S で表すと、エントロピー差 $\Delta S = S_{max} - S = k_B \ln n$ が進化によって得られる情報量を表す。進化は熱力学第2法則に反するという誤解があるが、このように S_{max} を利用して不均一性を生み出しているのが、第2法則に従っている。進化とエントロピー増大との関係については、詳しい総説がある²²⁾。代謝系²³⁾や生態系

物質循環²⁴⁾についても、エントロピーを使った理論化がなされ始めている。

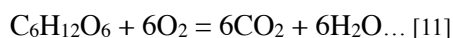
空間的・時間的構造の形成は、正のフィードバックによって駆動される自己組織化（創発）によって起きると考えられるが、その場合にも、非常に大量のエントロピー生成（不均一性の解消）を伴いながら、構造形成（不均一性の形成）が行われる点は、変わらない。なお、生態系や進化まで考えるときには、地形や気候、季節変化など、環境からの情報量の流入も考慮する必要があると思われる。

以上のように考えることによって、化学的なエントロピー差、多細胞系、生態系、進化、生命情報までも、エントロピー差／不均一性という単一の尺度によって計量することができる。最近では、漠然とこのようなことを述べた論文は散見される^{25,26)}が、エントロピー差／不均一性が鍵であることが考慮されていない。以下では、光合成のエントロピー差の考察を通じて、光合成が生命現象全体の駆動力であることを説明する。

6. 糖代謝のエネルギー論

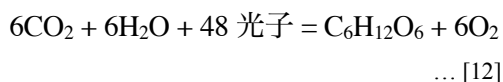
代謝に関する議論では、4節に述べたように、不均一性を、自由エネルギーを使って考えても、定性的に

は同じなので、一般になじみのある自由エネルギーで話を進める。糖と酸素から二酸化炭素と水ができる反応



では、標準エンタルピー変化 $\Delta H^\circ = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、標準エントロピー変化 $\Delta S^\circ = 259 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ = -2879 \text{ kJ mol}^{-1}$ である（文献⁸）に基づき計算）。

光合成の反応式は呼吸の逆反応として書くことができるので、標準自由エネルギー変化はプラスの値で、 $\Delta G^\circ = 2879 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。 ΔG° が大きなプラスの反応は自発的に起きないので、よくある説明は、



と書くものである。この場合、1分子の CO_2 の還元には8ないし10個の光子が必要で、ここでは8として計算する。680 nmの光を使うとして、この光子がもつエネルギーは 176 kJ mol^{-1} で、グルコース1分子合成に必要な48光子では8448 kJとなるので、上のグルコースの酸化の際の ΔH° よりもはるかに大きい。と一見良さそうだが、これはおかしい。まず、光も熱もエネルギーなので、本当は左右両辺に書き入れる必要があり、エネルギーのバランスだけでは、反応の進行方向は決められない。さらにこれは、自由エネルギーの問題の解決にはなっていない。なぜなら、光や熱などの放射場がもつ自由エネルギーはゼロである： $G = 0$ 。反応式の左右に、「試薬」として光と熱（赤外線）を付け加えても、それだけでは反応の自由エネルギー変化には影響しない。

すなわち、光でも熱でも、それだけを取り出して考えた場合、放射エネルギーを U 、体積を V 、温度（光の温度については、後述）を T 、圧力（光にも圧力がある）を p とすると、次のように表される⁷⁾。

$$U = \beta VT^4 \dots [13]$$

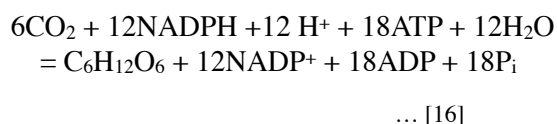
$$p = \frac{\beta T^4}{3} \dots [14]$$

$$S = \frac{4}{3} \beta VT^3 \dots [15]$$

ここで β は定数で $7.56 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$ である。自由エネルギー $G = U + pV - TS$ を計算すると0になる。ちなみに、光のエントロピーは、式[15]で表される正の値で、昔誤って考えられたような負の値ではない。

問題を解決するには、この話が、温度が等しくない非平衡の系であるということを考える必要がある。つまり、光は高温の太陽から発せられた放射であり、光が宇宙空間を進む間は何も起きないが、光がチラコイド膜に達した瞬間に、光（つまり太陽）と植物（つまり地上）の温度差によって自由エネルギーが発生すると考える。エネルギーは保存される量だが、自由エネルギーは保存される量ではないので、このような言い方が可能である。

ATPとNADPH（11節を参照）を使って、二酸化炭素から糖の合成を行う反応を、式で書くと次のようになる。ちなみに酸素の発生は電子伝達反応の一部であるので、ここには含めていない。また、NADPHの酸化で6分子の水ができるので、18分子のATPの加水分解に必要な水として外から加えるのは12分子でよい。



この反応の $\Delta G^\circ = -304 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、反応は自発的に進行する。なお、この部分の説明は、文献²⁷⁾でも述べられているが、式に酸素が含まれるなど、間違っていると思われる（109ページ）。ともかく、いったんATPとNADPHができてしまえば、あとは普通の生化学反応として、自由エネルギーが減少する方向に反応が進むと考えてよい。電子伝達反応に関しても、基本的には酸化還元反応なので、やはり普通の生化学で理解することができる。結局行き着くところは、「光化学反応では、なぜプラスの自由エネルギー変化をもつ反応が進むのか」という点である。それは、外からエネルギーが供給される非平衡系だからである。

7. 光化学反応のエントロピー変化

太陽の光は、 $T = 5800 \text{ K}$ の黒体放射と見なせるが、実効的温度に関しては補正が必要である。太陽光が地上に届くときには、エネルギー密度が下がっている。このため、特定の波長の光で考えると、もっと低い温度の光源がそばにあるのと同じことになる。さらにまた、太陽を見込む視角の範囲というごく限られた一方向からの入射であることも考慮しなければならない。なぜなら、植物の葉や藻類の細胞が光を受け取るときには、散乱光として光が与えられる。この場合、入射方向の不均一性が打ち消され、全方向にわたる平均となるためにエネルギー密度がさらに下がり、光の実効温度はさらに低くなる。実効温度の低下には波長依存性があるが、光合成で実際に利用できる波長領域 (400-700 nm) の光 (PAR: photosynthetically active radiation) では、太陽光の実効温度は約 1300-1000 K 程度となると見積もられている²⁸⁾。ここでは、文献⁵⁾で使われている 1180 K を用いる。植物の温度を便宜上 25°C (298 K) とする。光合成では、光エネルギーの一部は反応熱として系に吸収される。グルコース合成に伴って最終的に放出される熱量は、48光子分のエネルギー 8448 kJ mol^{-1} とグルコース燃焼の ΔH° の符号を変えた 2808 kJ mol^{-1} を使って、 $8448 - 2808 = 5640 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。これによりエントロピー生成を求めると、

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= (4/3) \times (5640/298 - 8448/1180) \\ &= 15.689 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \dots [17] \end{aligned}$$

となる。最初の4/3は式[15]でも出てくる係数で、詳細は専門書に譲る⁷⁾。このとき、括弧内の2番目の項が、最初から「使えない」エネルギーに対応する。使えないという意味は、光のエネルギーはその全部を化学エネルギーに変えることが、原理的に不可能であるということである。これは、熱力学の教科書に、熱機関の効率の制約要因として書かれていることと同じである⁷⁾。光合成の場合、約1/4のエネルギーは、原理的に利用できない。この値から、6節のグルコース酸化のエントロピー変化 $0.259 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を差し引くと、光合成に伴う全エントロピー生成が

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 15.689 - 0.259 \\ &= 15.430 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \dots [18] \end{aligned}$$

と求められる。これは、グルコース酸化のエントロピー変化に比べ、二桁ほど大きい。したがって、光合成のエントロピー変化がマイナスになる問題はない。また、式[17]のエントロピーを排出するために蒸散を使うかどうかは、問題ではない (9節参照)。

今度は、光化学系だけで考える。文献⁶⁾によると、1光子の光化学反応に伴う系全体のエントロピー変化 ΔS_{total} は、入射光のエントロピー変化、色素のエントロピー変化、励起色素分子からのエネルギー損失に伴うエントロピー変化の総和として求められる。

$$\Delta S_{total} = \Delta S_r + \Delta S_p + \Delta S_s \quad \dots [19]$$

ここで r , p , s の添え字はそれぞれ、radiation (放射)、pigment (色素)、surroundings (環境)を表す。温度や自由エネルギー変化についても、 T または ΔG に、これらの添え字をつけて表すことにする。

まず、入射する光について考えると、 $\Delta S_r = -h\nu_0/T_r$ である (h はプランク定数、 ν_0 は吸収される光の振動数)。この場合には、温度 T_r は上に述べた光の実効温度である。 ΔS_p を求めるためには、 N 個の色素分子からなる統計的アンサンブル (ただし N は大きな値) を考えて、いろいろな状態にあるすべての分子の可能性を求め、その中で、一つの分子が基底状態から励起状態に遷移するときのエントロピー変化として求められる。

$$\Delta S_p = k_B \ln\left(\frac{n_g}{n_e}\right) \quad \dots [20]$$

ただし、 n_g は基底状態にある分子数、 n_e は励起状態にある分子数を表す。なお、原子配置は変わらないものとする。 n_g と n_e は光強度によって変わるので、 ΔS_p は光強度によって変化し、非常に強い光のもとでは、 $n_g = n_e$ になるため、この項は 0 になる。文献⁶⁾には、振動・回転の準位も考慮した形でも書かれているが、結論は変わらない。光が弱いと励起分子の比率が低く、入ってきた光子が有効に励起に使われるので、色素分子の温度 T_p は、環境の温度 T_s に近いとして、 ΔS_p は $h\nu_0/T_s$ で、1モル光子当たり $176/298 = 591 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に近い値となる。実際に定常状態にある色素分子の

状態は、それと平衡にある熱源の温度と考えなければならぬので、 T_s よりは高くなる。従って、色素の励起に伴う自由エネルギー変化は、次のように表される。

$$\Delta G_p = h\nu_0 - T\Delta S_p \quad \dots [21]$$

ただし、 T は色素分子と平衡にある仮想的な熱浴の温度（励起状態と基底状態への分配を再現できるためのボルツマン分布を与える温度）であり、実際の条件によって変わる。 ΔG_p は、光が弱いと0で、光が強いと $h\nu_0$ である。光が弱いときには、放射と色素との間で平衡に近くなっていると考えれば、平衡反応の ΔG_p が0というのは当然のことである。色素分子は、いくら光を強くしても誘導放射によって励起状態から基底状態への遷移も起きるため、励起分子の割合は0.5にとどまる（ただし、レーザーパルス照射などを使えば、すべて励起分子にすることもできる）。さらに、励起分子が電子放出反応をして減少すると、励起分子の割合は、入ってくる放射に比べて低いことになる。こうして、放射と色素分子の状態とは非平衡にある。こうした場合に、 ΔG_p がプラスの値をとる。また、 ΔS_p はその最大値 $h\nu_0/T_s$ よりも小さくなる。言い換えれば、エントロピー差 $I = h\nu_0/T_s - \Delta S_p$ が生ずる。この意味については、10節で述べる。

定常状態の光合成では、上に示した範囲の中間の適当な値をとり、以前の安孫子²⁹⁾の計算によれば、 $\Delta S_p = h\nu_0/T_r$ で、1モル光子当たり $176/1180 = 149 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となる。これは、光源の実効温度におけるエネルギー流入に伴うエントロピー変化に相当する。

8. 光化学反応のエントロピー変化と仕事効率

論文⁶⁾では、 ΔS_s は、励起色素分子の中での、分子振動や回転などの自由度がもつエネルギーの損失率を $(1-\xi)$ (ξ は0から1の間の値をとる)として、 $(1-\xi) h\nu_0/T$ と見積もり、その結果、全体のエントロピー変化がプラスになることを証明し、論文⁴⁾を反駁している。論文⁶⁾の謝辞を読む限り、この結論については、論文⁴⁾の著者ともやりとりをしたようで、合意が得られていると思われる。

色素の自由エネルギー変化の上限を決めるエネルギー効率 η は、 $T = T_p$ とすれば、次式で与えられる。

$$\Delta G_p \approx \Delta F_p \leq \xi h\nu_0 \left(1 - \frac{T_p}{T_r}\right) \quad \dots [22]$$

括弧の中の項は、熱機関としての放射の仕事効率に相当し、ほぼ3/4になる（図1）。これは、色素の励起までの理論的な効率を示しており、現実には、反応中心から電子が放出された後で、大きなエネルギー損失があるため、反応中心複合体全体としてのエネルギー効率は、約50%まで低下する。式[22]の実際の値は、 ξ の値にもよるが、最大値を求めるために1とし、48光子による1分子のグルコース合成の場合、グルコース1モルあたりで計算すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G_p^\circ &\leq 8448 \times (1 - 298/1180) \\ &= 6314 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \dots [23] \end{aligned}$$

実際には、 ΔS_p がある程度の大きさになるので、これよりもかなり小さい値と考えられる。

ここまでの話では、光合成で使われる光はすべて反応中心に直接与えられるとした。青色や緑色の光を使う場合には、さらにエントロピーの増加は大きい。また、太陽の光には、光合成に利用できない光も含まれる²⁷⁾。これに加え、非光化学的エネルギー損失(non-photochemical quenching: NPQ)もある²⁸⁾。こうしたエネルギーの損失分は、光合成の駆動に関係しない余分のエントロピー生成となる。文献²⁸⁾では、プロセスごとに、詳細なエントロピー変化の推定がなされている。

一方で、このことは、昨今の、光合成によるエネルギー生産の研究推進の中で、重要な点となる。光合成には、反応を不可逆的に進めるために不可欠なエントロピー生成があり、それに伴って「使えないエネルギー」が存在する。これと、はじめから光合成や生命活動に関わらない余分のエントロピー生成とを、区別して議論する必要がある。不可逆性を可能にする最低限のエントロピー生成を確保しつつ、余分なエントロピー生成を抑制することによって、目的の物質生産を高めることができる。

9. 蒸散は光合成を駆動していない

光合成で発生する熱は、葉からの蒸散によって水蒸

気とともに体外に運び出されることによって、葉の温度は低く保たれている。最初にも触れたように、これを誤解して、蒸散は光合成にとって必須である、または、光合成は蒸散によって駆動されているかのような趣旨のことを書いている物理系の書籍^{2,3)}もあるが、上述のように、光合成を駆動する力は、光化学反応の段階で生まれており、それ以後はひたすら自由エネルギー（エントロピー差）減少の過程であるので、こうした話は明らかに誤りである。しかし、この誤解は物理系の学者の間にはかなり普及しているようなので、改めて、どこが違うのか、簡単に説明したい。

おそらくこれは、高温 T_H と低温 T_L からなる熱機関において、熱の移動によって低温熱源が暖まってくると、式[22]で説明した効率 $(1 - T_L/T_H)$ が低下するので、熱を除去しなければならないということの類推による議論であると思われる（図2、斜めの線）。しかし、現実の光合成は生身の植物で行われるので、温度が変われば酵素が変性し、また、低温でも反応は止まるため、ごく限られた温度範囲内でのみ効率が存在する（図2、上むき凸の曲線：ただしあくまでも模式図）。この場合、熱を除去する目的は、熱機関の効率を保つためではなく、系の破壊を防ぐためである。したがって、蒸散の役割は、熱機関を駆動するためではなく、光合成にとって蒸散は必須ではない（もちろん植物学的には必要なことであるが）ことが明らかである。これは単細胞藻類やシアノバクテリアを考えればごく当たり前の話で、これらは蒸散をすることはしない。パソコンの熱暴走を防ぐ放熱装置の場合でも同様で、放熱装置がCPUを動かしているわけではないというのと同じである。他方、もともとSchrödingerの著書¹⁾にも同じような誤解があり、「呼吸によってエントロピーを捨てる」場合に、呼吸で発生する熱も捨てる必要があり、熱を捨てないと生命を維持できないことが書かれていた。この点から、生命システムを駆動するために必須のエントロピー排出と、熱の排出とを混同する誤解が生じたものと思われる。

10. 光化学反応のエントロピー差の意義

まとめると、光化学反応では、最初にできた励起状態の色素分子が、上で計算したプラスの自由エネルギーを獲得する。この原因は、エネルギーの獲得にではなく、エントロピーがその可能な最大値より

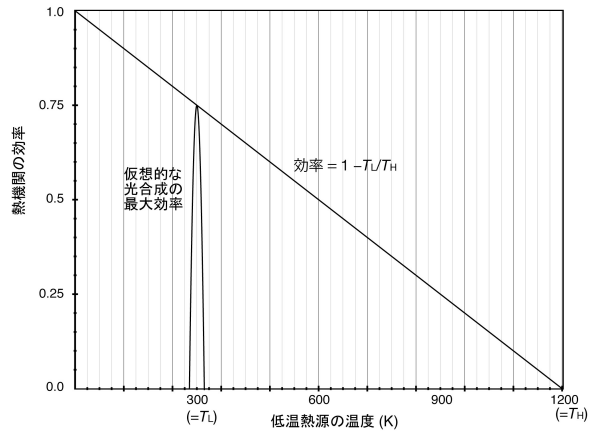


図2 光化学反応中心を熱機関としたときの仮想的な効率と、植物で実際に実現しうる効率の模式図
便宜上、高温熱源の温度を1200K、低温熱源の温度を300Kとして作図した。

も低い値をとることにある。このエントロピー差 $I = hv_0 / T_s - hv_0 / T_r$ あるいは、1モル光子当たり $591-149=442 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ （定常状態での値）が、その後の全ての生化学反応の駆動力となる。多くの研究者が漠然と、「光のエネルギーを取り入れる」のが光化学反応と思っているが、それは正しくない。高温熱源である光と低温熱源である植物体（または藻類）との間の温度の不均一性が、自由エネルギーを生み出すのである。自由エネルギーといっても、中身は、（内部）エネルギーではなく、エントロピー差／不均一性なのである。

要点は、生物が活動や構造形成のために必要とするエントロピー差／不均一性を獲得するために、系全体としてはそれよりもずっと大きなプラスのエントロピー変化（不均一性の解消）を必要とすることである。上の計算結果をこの図式に当てはめると、光合成では、 $\Delta S^\circ = 15.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を捨てる（式[17]）のに対して、グルコース生成のエントロピー変化は $-\Delta S^\circ = 0.259 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ にすぎない。ここで、この ΔS° の符号を変えたものは、その後の呼吸によって放出されるエントロピーであるので、4節の定義により、エントロピー差と見なすことができる。言い換えれば、グルコースが、仮に完全燃焼したという状態に比べて低く保っているエントロピーということになる。こうして、全体のエントロピー増加に比べれば実に微々たる部分（1.63%）がエントロピー差として、その後の生命活動に利用できる形になる。これは、光（太陽）と地上の間の温度の不均一性を、生体エネルギーの不均一性に変換する際の、「不均一性の獲

得効率」と考えられる。このように、光合成は、不均一性の獲得効率が著しく少ないが、もともと入ってくる総量が極めて大きいので、これでも、光合成はすべての生物の活動の原動力となりうる。

11. ATPとNADPHが担うエントロピー差

最後に、通常、生体エネルギーの担い手といわれるATP（アデノシン三リン酸）と、還元剤であるNADPH（ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸、還元型）またはNADH（ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド、還元型）について、エントロピー差／不均一性の担い手としての意義について述べたい。これらの物質に関しては、自由エネルギー変化は書物に書かれているが、エントロピー変化のデータはなかなか見当たらない。ATP1分子の加水分解反応の $\Delta G^\circ = -31.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ に対し、 $\Delta S^\circ = 11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とされるが³⁰⁾、通常 ΔS° を求める際に使われる平衡定数の温度依存性に基づく直接測定ではないため、誤差が大きく、報告値には、プラスからマイナスまでである。一方、NADやNADPについては、ある程度信頼できる

値がある³¹⁾。



の反応に関する値はそれぞれ、 $\Delta G^\circ = 2.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta H^\circ = -24.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\circ = -99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。ここはあえてダッシュのついていない値を挙げている。というのも生化学では、pH=7の時の値（これがダッシュで表される値）を使うのが普通だが、その場合、水素イオンを希釈することになるため、その分のエントロピー変化が加味される。従って、NADHが担うエントロピー差としては、むしろダッシュのない標準値の方が適切である。対応するNADPHの値は、 $\Delta S^\circ = -87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。

これらの値からわかるのは、NADHやNADPHが持つエントロピー差／不均一性の大きさである。上の式[24]を右から左に進めることを考えると、これらの分子が還元力を発揮する場合には、エンタルピー的には有利でないにもかかわらず、エントロピー的に反応を進めることがわかる。従来、生体エネルギー通貨

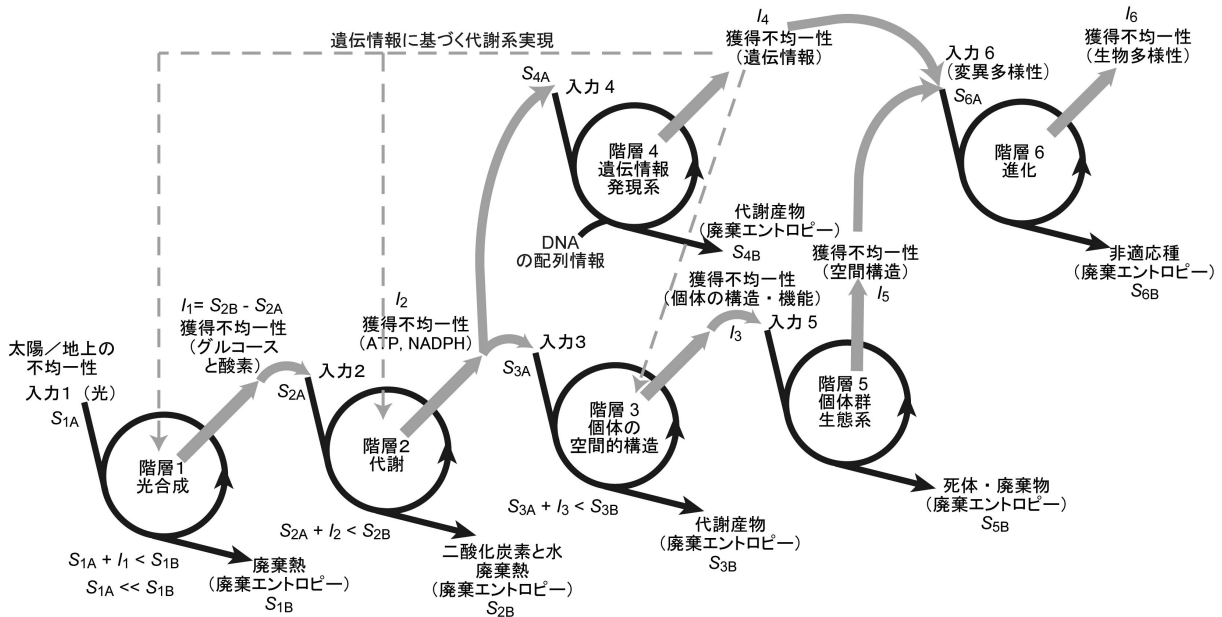


図3 一般化した生命の階層モデル

エントロピー差（不均一性）を、次々に上位の階層に受け渡すことで、生命の階層システムが成り立っているが、究極的な駆動力は太陽光であり、その最初の段階が光合成である。各階層は、エントロピー生成のサイクルとして描かれている。そこでは、大量のエントロピーが廃棄され、その代わりにわずかな不均一性が獲得される。そのことは、代謝的なサイクルでも、構造形成を伴う自己組織化のサイクルであっても、同様である。それぞれの階層で獲得される不均一性の種類は、階層1と2を除いて、異なっている。実際には、各階層のサイクルは一つではなく、何段階にも分かれているが、総括的に1つにして示すこともできる。また、図に示すように枝分かれもある。遺伝情報は、代謝の不均一性を使って複製・発現されるが、この図式では簡単には表しにくい。遺伝情報はさらに、酵素分子の情報として、他の階層のサイクルの道筋を形成するのに役立っている（破線）。個体の構造形成、生態系や進化については、つながりを示すにとどめた。煩雑になるので、人間の思考活動や文化は示していない。

と称してATPが重視されて来たが、ATPは運動（ミオシン、キネシン、ダイニン）におけるエネルギー変換や、高分子合成を媒介する物質と位置づけるべきである。なお、DNA合成酵素やRNA合成酵素も、運動タンパク質と見なすことができる。これに対し、化学的なエントロピー差の担い手はNADHやNADPHであり、C-C結合やC-N結合の生成を伴う生体物質合成の原動力である。

12. エントロピー差／不均一性に基づく生命現象全体の理解における光合成の意義の再認識へ

これまで、いろいろな本で議論されている生命とエントロピーに関する議論には、さまざまな混乱があった。その原因は、エントロピー差／不均一性を考えないで、「なまの」エントロピーで議論しようとしていたためである。

光合成は生命活動全般の源泉として、その意義は計り知れないが、生命科学研究において、その重要性は必ずしも正当に評価されているとは言いがたい。一つには、無機独立栄養で生きる生物の存在があり、もう一つには、動物はえさがあれば生きていけるように見えるためである。しかし、そのえさを作り出すのは光合成以外にはない。光合成によらない生命活動が化学合成無機栄養(chemolithotrophy)である¹⁰などが、それは、地底から出てくる還元剤と酸化剤を利用するもので、もとをたどれば、地球深部の高温による熱分解に依存している。いわば地熱発電のようなもので、地中の高熱と地上の低温の間の非平衡を利用している。結局、全ての生命活動は、宇宙がつくり出した高温が地上の低温に接してできる不均一性が原因となり、エネルギーの非平衡な流れによって引き起こされるエントロピー差／不均一性の移行過程で生み出されるものとしてまとめることができる。このことを、図3に概念的なモデルとして示した。

ほとんどの生物においては、光化学反応によって得られたエントロピー差／不均一性が、生命活動の駆動力であり、ヒトにおいて知的活動が可能になっているのも、食物と酸素の形で蓄えられたエントロピー差／不均一性を、最終的に脳に集中することに基づいている。いわば、太陽の光を凸レンズで集光しているのが脳である。多量のエントロピー差／不均一性を集めて、神経活動を駆動しながら、エントロピーを排出することによって、文化的な情報という新たな情報

量（不均一性）を生み出しているのが人間である。これまで生命科学関連分野では、エネルギー、エントロピー、情報などいろいろな説明が混在していて、それらのつながりが明確ではなかったが、光から、酸化還元、化学物質、遺伝情報、細胞系、生態系、進化、文化的情報まで、生命にかかわる全ての活動が、不均一性というひとつのキーワードでつながる展望ができた。それぞれの不均一性の具体的な中身と変換のしくみについて、今後、ひとつひとつ検討してゆくことが課題である。いずれにしても、このつながりの最初が光合成であることを認識することが、光合成研究の出発点であると信じている。

謝辞

光合成のエントロピーに関する理解について教えて下さった安孫子誠也氏（聖隷クリストファー大学名誉教授）、いろいろなコメントをいただいた匿名の査読者の先生、本テーマに関して議論して下さった何人かの光合成学会会員の方々、研究室のメンバーに感謝します。

Received May 20, 2011, Accepted July 1, 2011, Published August 31, 2011

参考文献

1. Schrödinger, E. (1944) What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell. Cambridge University Press. 翻訳: 生命とは何か, 2008年 岩波文庫.
2. 槌田敦 (1986) エントロピーとエコロジー — 「生命」と「生き方」を問う科学. ダイアモンド社.
3. 勝木渥 (1999) 物理学に基づく環境の基礎理論: 冷却・循環・エントロピー. 海鳴社
4. Jennings, R. C., Engelmann, E., Garlaschi, F., Casazza, A. P. and Zucchelli, G. (2005) Photosynthesis and negative entropy production, *Biochim. Biophys. Acta* 1709, 251-255.
5. Lavergne, J. (2006) Commentary on: 'Photosynthesis and negative entropy production by Jennings and coworkers', *Biochim. Biophys. Acta* 1757, 1453-1439.
6. Knox, R. S. and Parson, W. W. (2007) Entropy production and the second law in photosynthesis, *Biochim. Biophys. Acta* 1767, 1189-1193.
7. プリゴジン, I., コンデプディ, D. (2001) 現代熱力学 — 熱機関から散逸構造へ —, 妹尾学・岩元和敏訳 (原著はThermodynamique, 1999, Editions Odile Jacob, Paris) 朝倉書店.
8. アトキンス, P. W., デ・パウラ, J. (2007) 物理化学

- 要論 第4版, 千原秀昭, 稲葉章訳, 東京化学同人.
9. Haynie, D. T. (2001) *Biological Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.
 10. Cheetham, N. W. H. (2011) *Introducing Biological Energetics*, Oxford University Press, New York.
 11. Garrod, C. (1995) *Statistical Mechanics and Thermodynamics*, Oxford University Press, New York.
 12. Shannon, C. E. (1948) A Mathematical Theory of Communication, *Bell Syst. Tech. J.* 27, 379-423, 623-656.
 13. Brillouin, L. (1962) *Science and Information Theory*, Second Edition, Academic Press, New York
 14. Landsberg, P. T. (1984) Can entropy and “order” increase together? *Physics Lett.* 102A, 171-173.
 15. Sato, N. (2009) Gclust: *trans*-kingdom classification of proteins using automatic individual threshold setting. *Bioinformatics* 25, 599-605.
 16. Mount, D. W. (2001) *Bioinformatics*, Cold Spring Harbor Laboratory Press.
 17. Strait, B. J. and Dewey, T. G. (1996) The Shannon information entropy of protein sequences. *Biophys. J.* 71, 148-155.
 18. Dewey, T. G. and Donne, M. D. (1998) Non-equilibrium thermodynamics of molecular evolution. *J. theor. Biol.* 193, 593-599.
 19. Dewey, T. G. (1997) Algorithmic complexity and thermodynamics of sequence-structure relationships in proteins. *Phys. Rev. E* 56, 4545-4552.
 20. Wagensberg, J., Valls, J. (1987) The [extended] maximum entropy formalism and the statistical structure of ecosystem. *Bull. Math. Biol.* 49, 531-538.
 21. Kimura, M. (1983) *The Neutral Theory of Molecular Evolution*, Cambridge University Press. 翻訳は, 木村資生(1986) *分子進化の中立説*, 紀伊国屋書店.
 22. Demetrius, L. (2000) Thermodynamics and evolution. *J. theor. Biol.* 206, 1-16.
 23. Srienc, F. and Unrean, P. (2010) A statistical thermodynamical interpretation of metabolism. *Entropy* 12, 1921-1935.
 24. Vallino, J. J. (2010) Ecosystem biogeochemistry considered as a distributed metabolic network ordered by maximum entropy production. *Phil. Trans. Roy. Soc. B*, 365, 1417-1427.
 25. Annala, A. and Kuismanen, E. (2009) Natural hierarchy emerges from energy dispersal, *BioSystems*, 95, 227-233.
 26. Crofts, A. R. (2007) Life, information, entropy, and time, *Complexity*, 13, 14-50.
 27. Hall, D. O. and Rao, K. K. (1999) *Photosynthesis*, Sixth Edition, Cambridge University Press, Cambridge.
 28. Ksenzhek, O. S. and Volkov, A. G. (1998) *Plant Energetics*. Academic Press, San Diego.
 29. 我孫子誠也 (1984) エントロピー低下機構としての光合成, *科学* 54, 285-293.
 30. Pänke, O. and Rumberg, B. (1997) Energy and entropy balance of ATP synthesis. *Biochim. Biophys. Acta* 1322, 183-194.
 31. Miller, S. L. and Smith-Magowan, D. (1990) The thermodynamics of the Krebs cycle and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19, 1049-1073.

Re-thinking Entropy of Photosynthesis: Entropy Deficit or Inhomogeneity as a Universal Driving Force in Hierarchical Biosphere

Naoki Sato*

Department of Life Sciences, Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo