

解説

光合成の進化

名古屋大学 遺伝子実験施設
伊藤 繁*

1. 生命進化と光合成

惑星地球は真空中で絶対温度 3 K の宇宙空間に浮かび、物質の出入りはほとんどない。太陽光が流入し、一部は吸収され、波長を変えて熱として再び出てゆく(図1)。しかし、このバランスが変化すると、地球は凍結や温暖化し、生命も大きく変わる。CO₂濃度の急増でこのバランスが変わり温暖化が始まっているのだろうか? 低酸素、高CO₂の原始大気のもとで、生命は細菌として生まれ、酸素を出さない光合成をはじめたらしい。太陽光のエネルギーは、光合成を通じて生命に流れ込み進化を促した。やがてシアノバクテリアが生まれ、その酸素発生型光合成は大気を変え、大きく生命進化の方向を変えたい。光合成は太陽光のエネルギーを生物界にとり込む。エネルギーを得られる生物は栄え、足りない生物は絶滅した。現在の地球では、太陽光エネルギーで駆動される大きなエネルギー循環が成り立っている。海中にはシアノバクテリ

ア、藻類が栄え、地上では植物がはびこり、光合成でCO₂を固定しつつO₂を出す。動物はこれをを食べ、O₂呼吸で分解してエネルギーを得る。しかし、これは、生命誕生時とは異なる。地球と生命は酸素発生型光合成の出現で予期しなかった姿に変わったのかも知れない。光合成と生命、地球の進化を、よく知られた事実をもとに考えてみたい。引用文献は最小限なので、個々の事実の詳細は最新の光合成教科書等を参照してください。

2. 光合成生物の分子系統樹：光合成は細菌の中で完成された

光合成生物はいつ生まれたのだろうか? 図2はrRNA配列から作られる生物の進化での光合成生物の分布を示す。光合成は古細菌 (Archaea) の系統にはまったくみられず、真正細菌 (Eubacteria) と真核生物 (Eucarya) に分布する。青と赤は各々I型、II型の光合成反応中心複合体 (RC) を持つ細菌をしめす。真正細菌中での光合成は、クロロフレクサス (滑走性糸状細菌、緑色無硫黄細菌などともいわれる)、緑色硫黄細菌、ヘリオバクテリア、紅色光合成細菌に分布し、シアノバクテリアが最後に分岐する。クロロフレクサスと紅色光合成細菌はII型RCのみで光反応を行い、緑色硫黄細菌とヘリオバクテリアはI型RCのみをもつ。どちらも非酸素発生型光合成 (Anoxygenic Photosynthesis) である。シアノバクテリアは、I型RCと、Mn原子を結合したII型RCを併せもち、これらを直列につないで、細菌で唯一、酸素発生型光合成 (Oxygenic Photosynthesis) を行う。

みかけの色の違いで命名された緑色と紅色細菌は光反応系だけでなく、含有する光合成色素、炭酸固定代謝系もすこしづつ異なる。ミトコンドリアの祖先と考えられる好気性細菌や、大腸菌、鉄酸化細菌、根粒

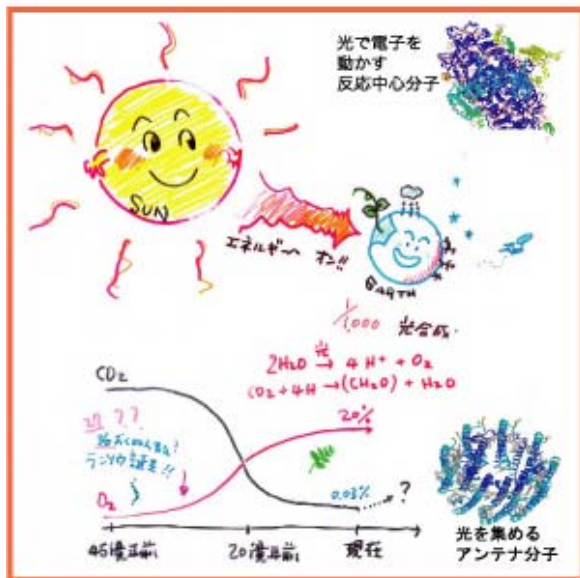


図1 光合成と地球環境。
生命は低O₂高CO₂大気の原始地球で生まれた。

* 連絡先 E-mail: itoh@bio.phys.nagoya-u.ac.jp

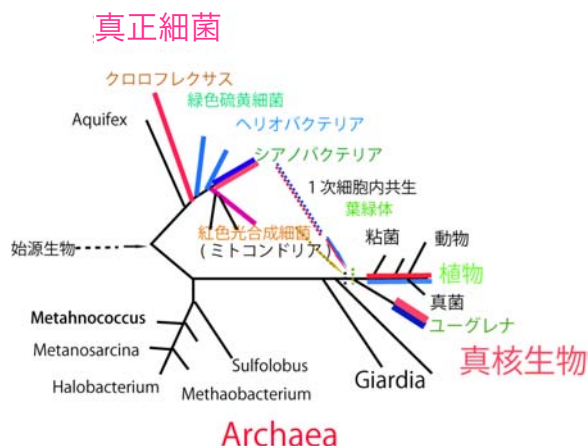


図2 rRNAによる生命系統樹と光合成。

菌など光合成をしない細菌も系統樹中では紅色光合成細菌と混在する。光合成能力の広い分布から、真正細菌の多くはいったん獲得した光合成能を失ったとも考えられる。緑色硫黄細菌とグラム陽性菌のヘリオバクテリアは、絶対嫌気性で酸素大気中では生きられない。紅色細菌には絶対嫌気性、微好気、好気性菌がある。クロロフレクサスは微好気、シアノバクテリアは好気である。シアノバクテリアの形状、種類は多様であり、そのゲノムサイズは他の細菌より桁違いに大きく、最も進化した細菌群といえる。これらの細菌は、時には共存して生きる。たとえば、温泉の微生物マットでは好熱性シアノバクテリアや緑藻が最表層に、この1 mm 下にクロロフレクサスがいて、その分布も昼と夜で変わる。より温度が高いと色のない硫黄細菌がふえ、温度が下がると光合成細菌や通常の緑藻が増える。酸素を出さない光合成細菌は近赤外光を吸収するバクテリオクロフィルを使い、酸素をだすシアノバクテリアは赤色光を吸収するクロロフィル a を使うので光も分け合い共存できる。地球史の前半は細菌だけの世界だった。

3. 真核生物 (植物) の光合成

真核生物は、菌類、植物、動物に大きく分けられるが(図2)、光合成能力は植

物(藻類と陸上植物)だけがもつ。光合成は、細胞内器官である葉緑体の酸素発生光合成として、途中から突然始まる。細胞核の分裂様式や、膜形態に基づいて Sagan²⁾ は、ミトコンドリアは好気性細菌が、葉緑体はシアノバクテリアが、大型細胞(真核細胞)内に細胞内共生してできたと提案した。最近のゲノム解析結果はこれを支持する。細胞内共生説とゲノム比較からは、真核細胞内に、まずミトコンドリアの祖先となった好気性細菌が共生し、さらにシアノバクテリアが共生し、まず紅藻や緑藻が生まれたと考える。宿主となった真核生物の起源は未解明である。つぎに真核生物間の共生で褐藻や珪藻などの黄色植物や石灰藻などの灰色植物が生まれ(二次細胞内共生)、海中では様々な藻類が分化したと考えられる(図3)。このうち、緑色植物だけが地上に進出し、多様化し大繁殖する。

酸素呼吸；酸素呼吸は、面白いことに真正細菌、古細菌どちらの系統にもみられ、シアノバクテリア(酸素発生光合成)以前に出現したと推定される。低酸素分圧に適したシトクロム bd 複合体、より高い分圧で働くシトクロム bo や $aa3$ などが広範な細菌に分布する。これらを環境条件で使い分ける細菌も多い。シアノバクテリアも呼吸系をもつ。太古の地球で、シアノバクテリアの酸素発生により大気酸素濃度はゆっくりと増大する。これににあわせて、酸素呼吸系も進化し、有機物から酸素へと電子を流し効率よくエネルギーを得る細菌が増え出す。さらに細胞内共生でミトコンドリアを獲得した真核生物は多様で大型になる。葉緑体の

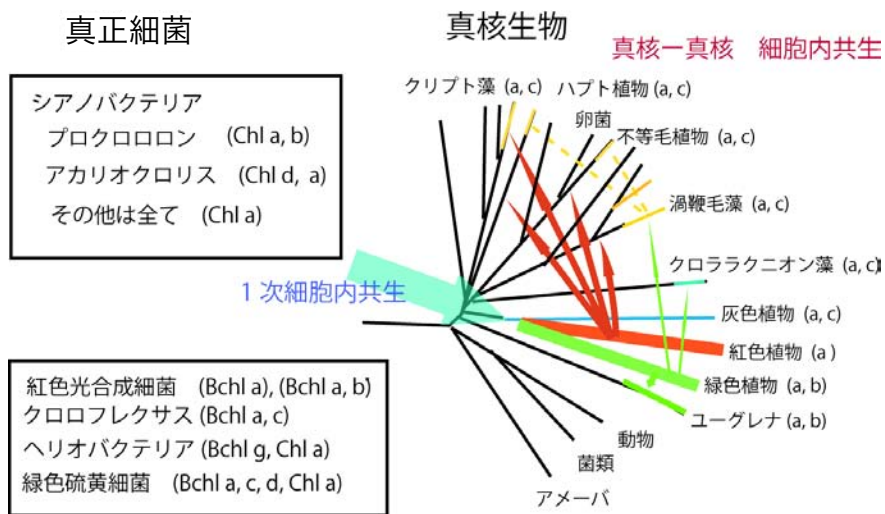


図3 細胞内共生による光合成の進化とクロロフィル。

2009 NBRP ALGAEを簡略化 (http://www.shigen.nig.ac.jp/algae_tree/Tree.html)。

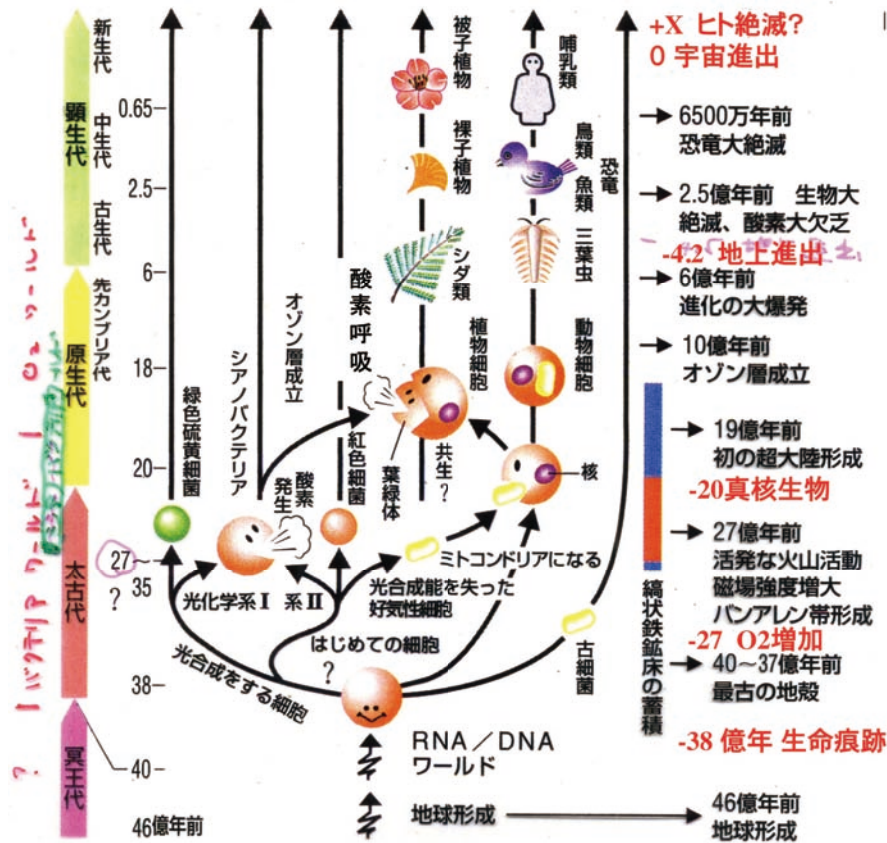


図4 地球の生命進化と光合成。

獲得で藻類もうまれた。さらに真核-真核の細胞内二次共生が多様な藻類群をうみだした。ミトコンドリアや葉緑体では遺伝子情報の一部が細胞核へと移動して、分離不可能である。この程度は生物種により若干違い、共生後の変化を示す。この他に、珊瑚（動物細胞内への褐虫藻の共生）や地衣類（菌類細胞内への緑藻やシアノバクテリアの共生）を始めとした独立個体間の共生で光合成を行う生物があり、これらの場合は内部共生藻のみを分離培養可能なことが多い。

4. 地球史の中での光合成

生命の始まり：46億年といわれる地球史前半の約20億年間、地球は低酸素で細菌だけの世界だったらしい。最古の生命の兆しはグリーンランドの岩石中に残された38億年前の水の痕跡と有機炭素にみられる。36億年前のオーストラリアの岩石中の細菌化石は現生シアノバクテリアと似てフィラメント状の細胞形をしており、酸素発生をしていたのではないかと推定された³⁾。しかし、最近の研究ではその地層は深海底だともいわれ、この化石を残した生物が光合成をしていたかどうか、はまだわからない⁴⁾。この化石が示すように

生命は地球史のかなり早い時期に現れた（図4）。太古の地球大気にはCO₂が多く分子状酸素はとても少なかったともいわれる（図1参照）。現時点での確かな光合成の痕跡はシアノバクテリアが残したと考えられる堆積物ストロマトライトで、光に向かって成長したような縞模様をもち27-18億年前に多量に蓄積された。現在でも似た構造物がオーストラリアのシャーク湾でみられる。また、O₂で酸化されたい鉄酸化物（縞状鉄鉱床、25-20億年前をピークに35-6億年前に堆積した鉄鉱石）もみることができる。図5は20億年前の中国産のストロマトライトで、シアノバクテリアがシリカなどの鉱物を周囲に沈着させてできた

と解釈される。その縞一つ一つがどの位の年月を示すかは興味深い。その当時の状況を記録しているはずであるが、未解読である。

シアノバクテリアの酸素発生光合成は、海中に大量に存在した2価鉄を何億年にもわたって酸化沈殿させ

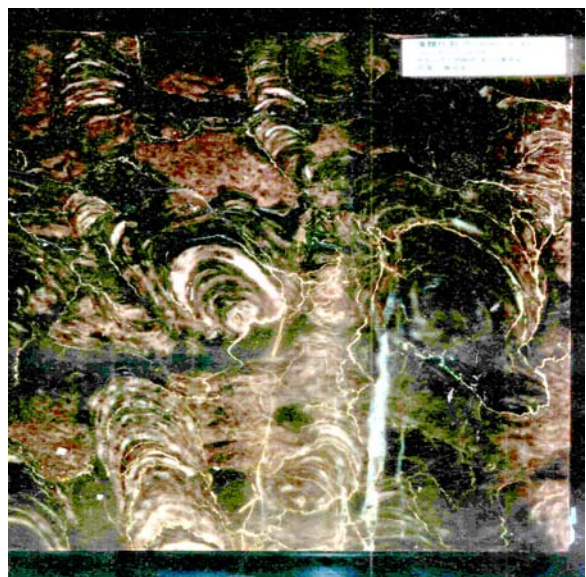


図5 ストロマトライト化石。中国産20億年前：三省堂で買った。

つつ、大気酸素濃度を上げ、地球環境を変えたい。現在でも世界のあちこちに大量のストロマトライトと縞状鉄鉱床が残る。これ以前、27億年前より以前に起こった出来事は想像するしかないが、別の酸素発生光合成細菌がいた証拠はいまのところなく、酸素を出さない光合成細菌はいただろう。現在の嫌気性光合成細菌のような、火山や熱水噴出口からの硫黄化合物や窒素化合物を代謝する細菌が物質循環をしていたのだろう。細菌としては最も複雑でゲノムサイズも大きいシアノバクテリアの存在した時期には既に多種の細菌が生まれ、ストロマトライト中で多様な共生関係がもたれていたのだろう。

5. 真核生物（藻類）の出現

シアノバクテリア光合成による大気酸素濃度上昇にともない、より大きな生物（真核細胞）が出現し、細菌の大量堆積物ストロマトライトは消えていく（図4）。21億年前のグリバニアと呼ばれる化石生物が大型細胞をもつ真核生物の最初の証拠とされる⁴⁾。大気酸素が増えれば、有機物を酸素で燃やす酸素呼吸を利用して効率よいエネルギー獲得ができる。他の生物を食べるだけで繁殖する真核生物である動物が生まれる。藻類（シアノバクテリアを細胞内共生させた真核生物群）も生まれる。光合成生物は光を集めるのに、多くの色素を集めたアンテナ系を反応中心複合体の周りに発達させたが、酸素大気のもとでは自らは光合成をしない生物達でも、光合成生物をたべることで、どこでも、間接的に太陽光からのエネルギーを横取りして利用できるようになった。エネルギーの自己生産から解放された生命は、大量のエネルギーを得て、より大きく、より高い運動能力も獲得していく。

6. 地上進出

さらにカンブリア紀の生物大爆発（7億年前）を経て、デボン期には三葉虫やサンゴ、甲兜魚、甲殻類など現在につながる動植物が生まれた。しかし、まだ彼らは地上に上がれない。植物（そして、これに依存する動物）の地上進出にはなぜか4.2億年前のシルル紀まで待たなくてはならない。地上進出には酸素大気が生み出したオゾン層による紫外線の減少や、大陸の増大などの環境変動、それに生物機能の変化がかみ合った大変動が必要だったのであろう。どういうわけか、地上進出を果たした植物は緑藻の仲間だけだった。他

の藻類は海にとどまった。これにはいろいろな理由があげられているがまだ決定的なものはない。

葉緑体の単一系統性；藻類を生み出した葉緑体はゲノムからは単一起源らしい。多くの細菌種が生まれ、その中で酸素発生をする細菌シアノバクテリアが生まれ、シアノバクテリアにも多数の種が生まれ、そしてまたそのうちの一種が細胞内共生を始め、多彩な藻類が生まれ、2次共生もおこる。そして緑藻類が地上に上がったようにみえる。本当は生き残れなかったたくさんの試みがあったのだろうか？ただの偶然か必然か？本当にたった一種だったのか？

7. 地上緑色植物の繁栄

植物の地上進出で急速に地球は変わる。コケ、シダ、裸子、被子植物と植物は急速に多様化し、生物死骸の腐食で表土ができ、栄養塩や窒素の循環でより多くの植物が生まれる。上陸後6千万年後には石炭紀を迎え、地表は緑に覆われる。植物に取り込まれたCO₂の一部は地下に埋没し石炭や石油となり、CO₂は減少する。高CO₂で生まれた光合成生物の炭酸固定酵素にとっては終わることのないCO₂欠乏時代が始まる。昆虫との共進化ともいえる共生関係を維持した被子植物が繁殖し、幾多の氷河期や大陸移動が繰り返される。何度もの生物大絶滅を経て、植物も動物も変わり、動植物を食べ、さらに化石燃料も使うヒトが最近生まれた。この生物と地球の相互作用の今後もまた変化するのだろう。

図4に見られるように長い地球史を通して、地球では生命はうまく進化したようにも見える。ともかく地球大気中の酸素は増え、生物種の数も量も増え、われわれヒトも生まれた。現在まだ数%しかわかっていないといわれ、つぎつぎと新種が見つかりつつある細菌も、地球表面を覆って大繁殖する植物も共存し、同じように太陽光を利用して光合成をする。多様な光合成生物や、新型の光合成生物、人工光合成なども含めて生物の進化と共生、地球環境との共進化を考えたい。

8. いってみよう、ストロマトライトを掘りに、進化を見にいこう

上記のような光合成進化の話をもとに1994年に始まった「全地球史解説」プロジェクトの会合で、話しました。すると代表、地球物理の熊沢峰夫さん（当時名大）が、「伊藤さん、生命進化を知りたいなら、いつ

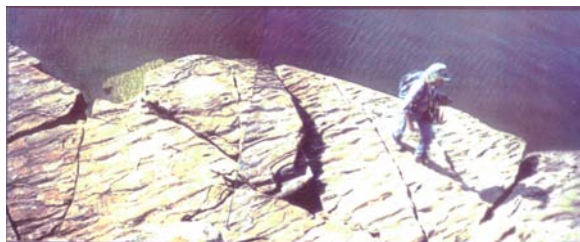


図6 ストロマトライトの上をあるく磯崎さん(カナダイエローナイフ)。

て自分で見てきたまえ!」、「でも、私のような地球科学や地質学の素人がいったら、邪魔でしょう?」、「私のような年寄り、行って何をするとおもいます?調査隊全体をみて困ったことがないかをみるくらいですよ、それくらいできるでしょう?」、「行かせてください!」。おそろおそろ素人の私が、7月末カナダ北極圏のイエローナイフでの、20億年前のストロマトライト化石調査に参加しました(図6)。人口1万の町で、工事用の発電機などをレンタルして、日本から運んだ機材と共に100km離れたグレートスレーブ湖中のブランシェット島へ女性パイロットの操縦する飛行艇で移動しました。テントで10日間、地質学の磯崎行雄(東大)、地球物理の川上紳一(岐阜大)、高野雅夫(名大)各氏と院生数人と、化石を削り、採集した。現地についてキャンプを設定、地図と当時では最新のGPSを使いながら、モーターボートで島を探し、ストロマトライトを調べました。初めて見た広大なストロマトライト上では全員ただただ足下の岩を見つめ、写真を撮り、沈黙。昼はひたすら石堀り、夕食後は、1mもあるマスやパイクを釣り、薄明の夏の夜空にはオーロラが走りました。夏の北極圏は最高!(図6)。おまけに我々の食べ残しのマスを食べるに熊もできて、大変でした。我々が熊の縄張りに勝手にはいったのです。

こんなに広大にバクテリアの堆積物がたまり続ける時代があったのです。27-20億年前の長い間、低酸素の大気下でたまる細菌マットは捕食者がいないので大量に生まれ堆積した。この酸素で大量の鉄も酸化され鉄鋼床ができる。おそらくストロマトライト中には様々な細菌が共生し、様々な光合成がためされたのでしょう。やがて20-15億年前くらいから大気酸素の増大とともに、大きな生物(真核生物)が出現し、このような堆積物はなくなっていきます。広大な無人の世界(ヒト以外の生物は沢山いましたが)の中、3ヶ月も広大な自然の中で一人石を調べる研究者もあり、他

方、私のように実験室中で想像だけする研究者もいます。「知っている」と、「実際に見る」との違いはそれなりに大きく、理解の深さも違うようです。

私がきれいな花の写真を撮っていると他のメンバーは皆、「何で花なんか撮るんですか?」といました。彼らは植物を引っっこ抜き、石の写真だけをとりとうと努力していました。専門研究者は見たいものしか見えないのかも知れません。広大なストロマトライト上には沢山の地衣類やコケが生え、これをトナカイが食べる。実際にみたり、触ったりすることで、考え方も変わりました。地質学を知らない初めてストロマトライトを見る私の質問は、それなりに地質と地球物理、若者と先生の混成の隊員たちの理解に貢献したようです。どの科学分野でも、まず通常の科学者には受け入れられない「気違いと天才の時代」があり、やがて一部の科学者が理解しだす「ロマンスの時代」がおとずれ、データが加わり皆が認める「科学の時代」がやってくる。ここでは、立派な科学者や分野が生まれるとともに、異端が排斥される。そして、その後役に立つ科学を進める「ビジネス科学の時代」へと進化してゆく。「ビジネスの科学」も必ずしも悪くはない、そこでは立派な研究所ができ、沢山の研究員が働く。熊沢峰夫さんの教えでした。最初に伺った時は今ひとつわからなかったのですが、自然の中で何となくわかったような気がしました。化石を見て考える自分。実験室の中でレーザーで反応を見る自分。トヨタ自動車と共同研究をする自分。私一人の中にも、このような違ったステージが併存しているようです。科学者一人一人、そのスペクトルが違うようです。それまでは、流行を追い群れて研究費を追う研究スタイルに批判的でしたが、それなりに理解できるような気がし出しました。でも、私はロマンスの時代が好き!巨大な化石は重かった!

9. いってみよう、アラスカ:生物はどこにでもいる

そして、2005年、名大物理に2000年に転職してレーザー実験を進める私に「万博・ウオードの箱」プロジェクトへのお誘いがあり、プロジェクトチームに加わりました。そして、半年の会議の後、私たち以外の偉い人たちは、自分では行く気がない事がわかり、私たちがアラスカ最北端「バロー」へ行く事になりました。8月初旬の白夜の北極圏で、高知の牧野植物園の若



図7 アラスカ、ポイントバローの白夜と流水上の私と宇津巻さん (2005/8月)。

手、大阪さくやこの花館の先生と植物を採集し、PAM実験をしました。極地の植物はどれも強い蛍光消光を示し、寒冷での高光量に適應していました。ツンドラ湿原には大陸移動の結果残され矮化した多様な植物が共存し、冷害のおこるような低温、高照度、高紫外線下で夏のみ光合成をする。植物を集め、コンテナ内の赤と青のLEDをつけた特性恒温インキュベータ中にいれ、テレビクルーと一緒にアラスカ最北端のポイントバローから空輸と、トラックでのアラスカハイウエーの1000 km縦断を行いました (図7)。その後アンカレッジからの1ヶ月の無人船輸送の末、植物は無事に名古屋に着き、万博で展示されました。感動的でした。極北の植物達は強い非光化学的蛍光消光(NPQ)を示しました。この、巧妙な地衣類の光エネルギー利用機構にこの時点では気付いていませんでした。2010年に偶然に乾燥地衣類のピコ秒レーザー実験をしていて、やっとこれが全く新しいNPQ機構であることに気付きました。現在も研究を続けています。

生命はどれも、共生と進化の記憶を残しつつ生きてきたようです。研究上で何かを知りたい、やりたいと思ひ、もし迷ったら、見たり、やったりしながら考えるのもよいようです。自然はどれもつながっている。冒険にも報いてくれる。実験は嘘をつかない。解釈は間違えることはあってもデータはいつも答えてくれる。ほら、これに気付いてよといっているようです。その時はわからなくても、ある時すつといろいろなことが見えてくる。

科学者とは、生き方なのだと思います。近代は科学者という職業専門家を生み出しましたが、私たちが何かを知りたいと思うのは、職業だからだけではな

い。当たり前のことですね。そして、チャンスは何度でもある、が、同じ事は二度ない。行ってよかった!

10. 光合成はどのように変わってきたか

2系統、4つの光合成反応中心;細菌の中で発達した光合成だが、内部分子の違い (表1) やタンパク質のアミノ酸配列などから、光合成RCはI型とII型の2系統、大きく4種にわけられる (図8)。

I型は還元側に鉄硫黄センターF_X、F_A、F_Bを共通してもつ。緑色硫黄細菌とヘリオバクテリアは同じタンパク質2本からなるホモダイマー型RC (PscA)₂、(PshA)₂をもち、シアノバクテリアと植物葉緑体は、相同性の高い2つのタンパク質からなるヘテロダイマー型(PsaA/PsaB)のPSIをもつ。

II型RCではキノン (Q_B) が共通した最終電子受容体で、クロロフレクサス、紅色光合成細菌のRCは (PufL/PufM型RC)、PSIIは (D1/D2あるいは、PsbA/PsbD) があり、全てヘテロダイマーである。現在までに紅色光合成細菌⁵⁾ と光化学系 I⁶⁾、II⁷⁾の立体構造は示されたが、まだホモダイマー反応中心の構造はわかっていない。

表1 反応中心タンパク質とクロロフィル。

	RC	主要	電子受容体	アンテナ	
	タンパク質	Chl		ナ	
I型	緑色硫黄細菌	PscA × 2	Bchl a	8-OH-Chl a	Bchl c, d, e
	ヘリオバクテリア	PshA × 2	Bchl g	8-OH-Chl a	
	PSI: 植物とシアノバクテリア	PsaA/PsaB	Chl a	Chl a	
II型	クロロフレクサス	PufA/PufB	Bchl a	Bphe a	Bchl c
	紅色細菌	L/M	Bchl a	Bphe a	Bchl a (Bchl b)
	PSII: シアノバクテリア	D1/D2	Chl a	Phe a	
	PSII: アカリオクロリス	D1/D2	Chl d	Phe a	(Chl a)
	PSII: プロクロロン	D1/D2	divinyl-Chl a	divinyl-Phe a	divinyl-Chl b
	PSII: 緑藻と高等植物	D1/D2	Chl a	Phe a	Chl b
	PSII: 珪藻と褐藻	D1/D2	Chl a	Phe a	Chl c
PSII: 紅藻	D1/D2	Chl a	Phe a		

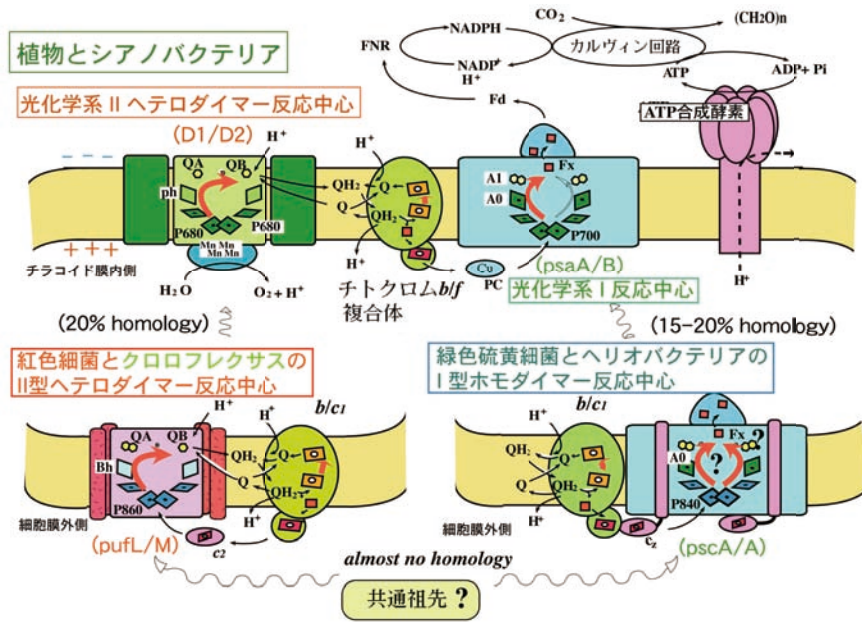


図8 4種の光合成反応中心の比較。

11. シアノバクテリアと植物の光化学系I、II反応中心の構造

シアノバクテリア、藻類と地上植物の葉緑体の光合成は、よく知られるように光化学系Iと光化学系II反応中心複合体と、シトクロム*b*₆*f*複合体、炭酸固定系などをもつ(図8上)。

光化学系II反応中心の構造をみると(図9)、中核は各5本の膜貫通ヘリックスからなるD1/D2タンパク質(PsbA/PsbD)からなるヘテロダイマー。その中にクロロフィル*a*(Chl*a*)が50分子程度ついていて(図9中)、中核に電子移動担体分子がついている(図9下)。光励起でChl*a*の2量体(P680)→フェオフィチン→プラストキノン(Q_A)→(Q_B)と電子が移動する(表2)。2電子と2H⁺を結合したQH₂は、同じ膜上のシトクロム*b*₆*f*複合体に電子を与え、内部で電子を動かし、H⁺の膜内外濃度差を作る一方、酸化されたP680はクロシン残基(Y₂)を経由してMnクラスターを酸化し水を分解する。6本の膜貫通ヘリックスからなるCP47、CP43タンパク質が外側に結合しMn部分にも配位している。電子はQ_A側のみをながれる。

光化学系I反応中心の中核は膜貫通ヘリックス11本をもつ2つのタンパク質PsaAとPsaBからなるヘテロダイマーである(図9右)。11本ヘリックスのうち、中心側(C端側)5本はD1、D2と似た立体構造をとり、同様部位にChl*a*のMgを結合する残基であるHisをもち、2分子のキノン、1分子の鉄硫黄センターF_xをも

つ。PsaAとPsaBの中心から離れた外側(N端)部分各6本の膜貫通ヘリックスの立体構造はPSIIのCP43、CP47に似ている。中心部でのChl*a*やキノンの内部配置はPSIIと似ているが、角度、位置は少しずれている。光励起されたChl*a* - 2量体(P700)→A₀(690nmに吸収極大をもつChl*a*単量体)→フィロキノン(A₁)→3種の4Fe-4S型鉄硫黄クラスター(F_x, F_A/F₈)と電子はながれる。PSIIと一見似た色素配置だが、PSIIのフェオフィチンの代わりに

Chl*a*、非ヘム鉄位置の近くにF_xがあり、その外に4Fe-4S型2つ(F_A/F₈)を含む細菌型フェレドキシンタンパクPsaCがつき、さら外部溶液中から2Fe-2S型のフェレドキシンが随時結合する。電子はさらにフェレドキシン→フェレドキシン-NADP還元酵素(FNR)→NADPへと移動し、CO₂固定系に還元力を与える。PsaA/PsaBヘテロダイマーPSIではほぼ対称的に配置された電子伝達成分(図9下)の両方を電子は異なった比でP700からF_xへ流れ、この比は生物ごとに少しこ

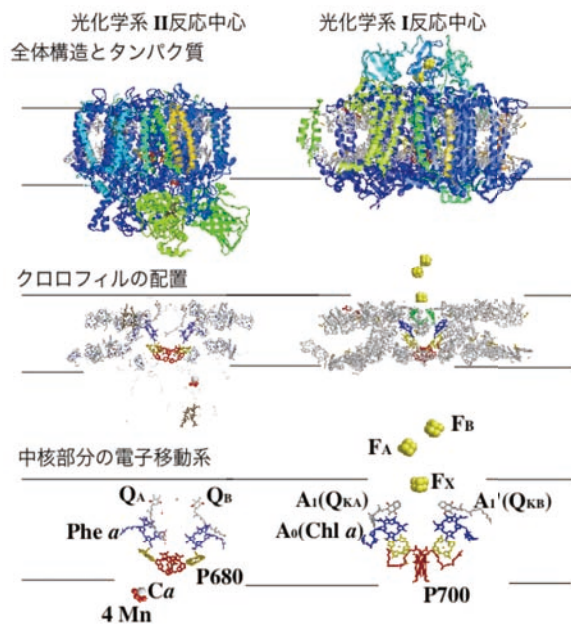


図9 PSIIとPSI反応中心の比較。

となる。

2つの反応中心を比べると、PSIIは(5+6)本×2という膜貫通ヘリックス構造をD1,D2,CP47,CP43で作るのに対し、PSIは11本×2構造をPsaA/PsaBで作り、電子はChl *a*-2量体→Chl *a* (PSIIではフェオフィチン)、キノン、さらにはF_X (PSIIでは電子移動に直接関与しない⇒非ヘム鉄の位置にある)をもち配置は基本的に似ている。どちらもChl *a*を主要色素とし、それにカロテノイドが加わる。P→Chl (Phe)→キノン→鉄 という基本構造は保たれ、還元側はPSIでは鉄硫黄クラスターで、非対称化の進んだPSIIでは非ヘム鉄を介してQ_Bへと電子が流れる点が違う、酸化側は、PSIIに 水→Mn→チロシン→P680というCP43、CP47膜外部分も使った装置がついている点が違う。アンテナクロロフィルは、PSI、PSIIともに外側6本ヘリックス部分にのり、Chl *a*の数はPSIでは合わせて90、PSIIでは約50をもつ。

12. 紅色光合成細菌とクロロフレキサスの酸素を出さないII型反応中心の構造と反応

嫌気から好気と幅広い分布を示し、污水処理などにも使われる紅色光合成細菌は、酸素を出さないII型反応中心(PSIIからMn結合部位を除いたD1、D2に対応する部分(L、MとHタンパク質)だけをもつ。バクテリオクロロフィル*a* (Bchl *a*) 2量体P860→バクテリオフェオフィチン→Q_A→Q_Bの電子移動が2回の結果、膜内に還元型ユビキノン(QH₂)が放出され、電子移動(電流)に伴い細胞外側が正の電圧差(膜電位)ができる。QH₂は近くのシトクロム*b*c₁複合体に電子を与える。水の分解をするMn複合体はなく、その代わりに外部電子供与体としてシトクロム*c*が働き、これにシトクロム*b*c₁複合体からの電子が供給される点はPSIとも似ている(図8下)。

シトクロム*b*c₁複合体では二つの*b*ヘム間の電子の流れが膜電位を増加させる。全体で2分子のQH₂酸化で1分子のQH₂が作られ、1分子のQH₂の還元力のみが消費される(Qサイクル)。電子は水溶性のシトクロム*c*₂あるいはRC結合性シトクロム*c*を介して再びP860に戻される。この電子の1回転ごとに細胞内から外へ1H⁺が動き、膜電位の増加とあわせて膜を隔てたH⁺の電気化学エネルギー差(自由エネルギー差)が高まり⁸⁾、これを利用してATP合成酵素内部が回転しATPが合成される。シトクロム*b*c₁複合体は呼吸系やS代謝系

などとも共通して使われる。光エネルギーの大半はこの循環的電子伝達系でATP合成に使われるが、一部の酸化還元力は硫黄、炭素、窒素化合物などとの反応にも使われる。

PSIIとの違いはMn-水分解クラスター部分をもたない、Bchl *a*を主要色素とする、CP43、CP47アンテナタンパク質をもたず、別種のリング状のアンテナLH1、LH2を持つことである。

クロロフレキサスもほぼ同様な反応中心をもつが、LH2の代わりに膜外部に巨大なアンテナBchl *c*の会合体(クロロゾーム)をもち、炭酸固定系も異なる。クロロゾームを持たない種もある。(表2)。

13. 緑色硫黄細菌とヘリオバクテリアのI型反応中心

緑色硫黄細菌はI型反応中心複合体(gRC)のみをもつ。大岡らの⁹⁾嫌気下での反応中心精製が進み、反応の特性とタンパク質類似性からPSIと似た構造が予測される(図8)。反応中心結合性の2個のシトクロム*c*₂(PscC)がシトクロム*b*c₁複合体との反応をつなく。主要色素はBchl *a*。同じPscAタンパク質2本からなるホモダイマーの反応中心は左右対称構造をもつと考えられる。Bchl *a*-2量体(P840)→電子受容体A₀(670 nmに吸収をもつChl *a*類似色素)→(メナキノン;完全に確定していない)→F_X、F_A、F_Bと電子が

表2 反応中心電子移動系。

MQ;メナキノン、PQ;プラスとキノン、UQ;ユビキノン、Qk;フィロキノン、Phe;フェオフィチン。

型	電子移動の順番
II型	
PSII: 植物と	P680→Phe <i>a</i> →Q _A →Q _B
シアノバクテリア	P680=(Chl <i>a</i>) ₂ , Q _A , Q _B =PQ
PSII: <i>Acaryochloris</i>	P725→Phe <i>a</i> →Q _A →Q _B P725=(Chl <i>d</i>) ₂
pRC: 紅色細菌	P860→Bphe <i>a</i> →Q _A →Q _B P860=(BChl <i>a</i>) ₂ , Q _A =UQ(or MQ), Q _B =UQ
pRC: <i>Acidphillum</i>	P850→P860→Bphe <i>a</i> →Q _A →Q _B P850=(Zn-BChl <i>a</i>) ₂ , Q _A =MQ, Q _B =UQ
I型	
PSI: 植物と	P700→A ₀ →Q _k →F _X →F _A /F _B
シアノバクテリア	P700=(Chl <i>a</i>) ₂ , A ₀ =Chl <i>a</i> , Q _k =phyllquinone
PSI: <i>Acaryochloris</i>	P740→A ₀ →Q _k →F _X →F _A /F _B P740=(Chl <i>d</i>) ₂ , A ₀ =Chl <i>a</i> , Q _k =MQ
hRC: homodimer	P800→A ₀ →Q _k →F _X →F _A /F _B
ヘリオバクテリア	P800=(BChl <i>g</i>) ₂ , A ₀ =8-OH-Chl <i>a</i> , Q _k =MQ
gRC: homodimer	P840→A ₀ →Q _k ?→F _X →F _A /F _B
緑色硫黄細菌	P840=(BChl <i>a</i>) ₂ , A ₀ =8-OH-Chl <i>a</i> , Q _k =MQ

移動する。外部シトクロム、あるいはシトクロム *b c₁* 複合体→反応中心結合性のシトクロム *c₂*→P840の電子移動が起こり、S代謝系ともつながっている。

gRCはPSIより少ない35分子程度のBchl *a*をアンテナとして持つ。(より多くのアンテナを同程度のタンパク質上に載せる方向にPSIは進化したらしい)。膜外部アンテナとして Bchl *a* タンパク質 FMO を3分子還元側に結合し、その上にクロロフレキサスよりも大型の Bchl *c* を高密度に含むクロロゾームと呼ばれる巨大アンテナ構造をもつ。

ヘリオバクテリアは水田の土中などから採取された絶対嫌気性の、光合成細菌では唯一のグラム陽性菌で、酢酸発酵でも生育する。780 -800 nm に吸収をもつ Bchl *g* を電子担体とアンテナとして使う。Bchl *g* はバクテリオクロリン環をもち800nmの光を吸収する。しかしクロリン環を持ち環外に余剰な二重結合をもつ Chl *a* と二重結合の数は同じで、Chl *a* の異性体ともいえる(図13参照)。電子移動はBchl *g* 2量体 (P800) →受容体A₀ (670 nm に吸収をもつOH-Chl *a*) →F_X、F_A、F_B→フェレドキシンとPSIやgRC同様に進む。キノンの反応は長く未同定だったが、最近我々が確認した。キノンの反応と結合位置はPSIと少しちがうPSIIにやや近く結合力も弱い。PshAタンパク質1種2本だけからなるホモダイマー型で、アミノ酸配列はPscAに比べややPsaA/PsaBに近い。電子供与体シトクロム *c* は脂質と結合して反応中心に結合(表2)している、RC上にはBchl *g* 以外のアンテナはなく、他にアンテナもない最も簡単な光合成系だが、嫌気条件下での実験が必要であり、研究者は非常に少なかったが、最近遺伝子情報がわかり、研究がふえている。

14. 反応中心タンパク質の分子系統樹

2系統4種類のRCタンパク質のアミノ酸配列から作成した無根分子系統樹を図10に示す。I型とII型は殆ど

Phylogeny of RC proteins

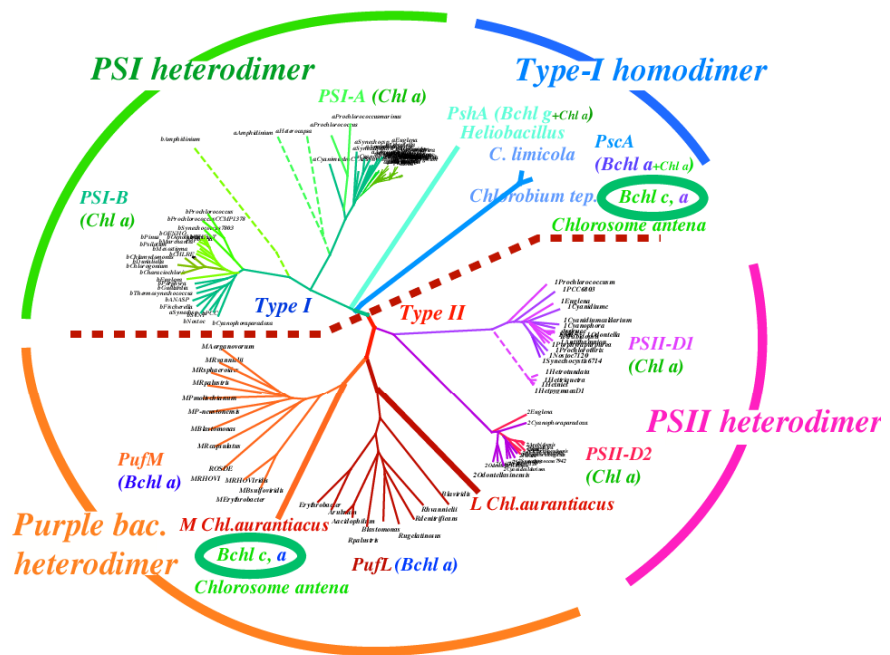


図10 光合成反応中心タンパク質サブユニットのアミノ酸配列から作る分子系統樹。

相同性を示さないのでアミノ酸配列からは同一祖先から派生したかは何ともいえない。しかし、反応中心の立体構造、特に中心部分の5本膜貫通ヘリックス部分上のクロフィルやキノン位置とタンパク質の関係などの類似性から、共通祖先をもつと考えられる。

II型反応中心のタンパク質には、PSIIのD1、D2、紅色細菌のL、Mがある。LMの分岐後、D1/D2共通祖先が分岐し、さらにD1、D2が分化し、どこかで酸素発能を獲得した事を示唆する。D1枝上にはシアノバクテリア、藻類、高等植物が混じる。D2についても基本的には同じことがいえる。奇妙なのは渦鞭毛藻類のD1、D2で、ともに、他の藻類やシアノバクテリアとはかなりはずれた長い枝を示す。葉緑体ゲノムとは別にミニサーキュラーDNAと呼ばれるDNAをいくつかもち、その上の光合成遺伝子の変異が非常に大きい事が知られている。この反応中心の性質はまだよくわかっていない。

LM型とD1D2型RC内部の色素配置はよく似ており、片方だけ(Q_A側)しか電子移動には使わず、Q_Bのみがプロトン化する事も共通している。したがって、まずLMの機能分離が起こり、これがD1D2に引き継がれたようにも思える。しかし、系統樹ではこの機能分化は後から独立に起こったように見える。LとMはお互い大きく違い、L同士、M同士の中でもかなり

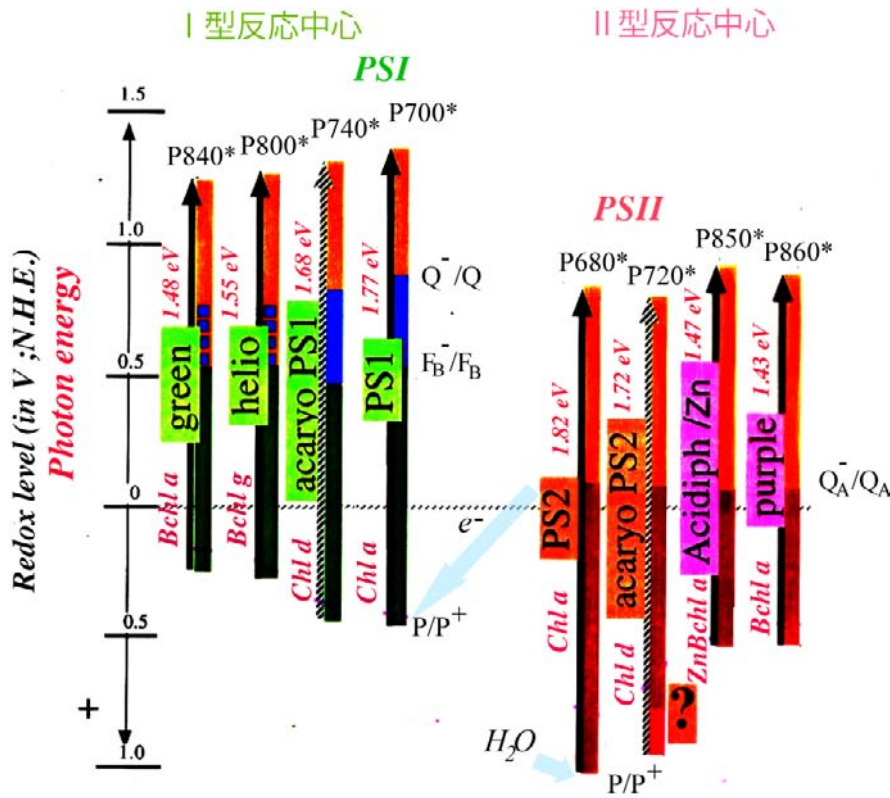


図11 6種の反応中心の使う光エネルギーと酸化還元電位。縦軸は酸化還元電位 (N.H.E.標準水素電極を基準)。上向き矢印全体はeV単位で書き込まれた光子エネルギーの強さを示す。P/P+, FB-/FB、Q-/Qの酸化還元中点電位も示す。左I型、右II型RCのエネルギーレベル。

中心全体の進化を考えてみよう。

紅色細菌 (bRC) と光化学系II (PSII) RC機能の比較

両者は補欠分子の配置はお互いによく似ているが、クロロフィル、フェオフィチン、キノンの分子種は違う。酸素を出すか、出さないかが大きく違う。PSIIのP680とbRCのP860の酸化還元電位も違う。しかし、最終的に安定にQA還元型として作り出される還元力はともに Em=0~-200 mV程度と良く似ている (図11)。上向き矢印で示されるように、各々が吸収する赤 (680 nm) と近赤外(860 nm)の光子のエネルギー(1.8 eVと1.5 eV)が違うが、Pの酸化還元電位を変えるこ

深い分岐をしている。まだQA、QB機能が未分化で両者の性質をもつようなキノンをもちつホモダイマーからLMやD1D2系統がわかれのかもしれない。

I型反応中心では、PSIのPsaA、PsaBと、緑色硫黄細菌ホモダイマーRCのPscA、ヘリオバクテリアのホモダイマーRCのPshAがある。生物種間の大きな違いを反映してRCタンパク質のアミノ酸配列も大きく違う。PsaA/PsaBとPscAやPshAは各々根元付近から分岐し、相同性は低いが、ともに11本膜貫通ヘリックスと、補欠分子の結合部位アミノ酸残基の多くは保存されている。この系統樹でもrRNAでもヘリオバがややPSIに近い。PsaAとPsaBでも渦鞭毛藻類が異常に長い枝を示す。PSIのみがヘテロダイマー化した理由や、機能との関係は未解明である。最近、ヘリオバクテリアのキノンQKの反応がPSIとは少し違うことがわかった¹⁰⁾。I型とII型の間系かもしれない。

15.2系統の反応中心：機能面での違いと進化

図11に4種の反応中心中の電子伝達成分のエネルギーレベルの簡略図を示す。これを使って光合成反応

とで、同じ還元力を生みだしている。P680とP860の構造、周りのアミノ酸配置を変化させる事で、酸化還元電位を大きく変え、これに光子のエネルギーを足してえられる還元力を調節し、最終出力となるキノンの酸化還元電位をほぼ同じくらいに調整している。P860+ (酸化還元中点電位 Em=+400~+500 mV) に電子を再供給するのは外部のシトクロムc (Em=+300~+400 mV)であり、これはI型反応中心とほぼ同じである。一方酸化還元電位の高いP680+ (Em=+1000 mV) を還元する電子供与体として水 (Em=+800 mV) が働くことがPSIIの最大の特徴であり。このPの酸化還元電位の大きな変化が還元側には影響しないように設計されている。PSIIが出来た後、P680+の酸化力が後から高くなったのだろうと考えられる。

I型RCの構造と特徴

PSIの構造は解明されたが、gRCとhRCの構造は未解明である。hRCとgRCは反応特性は少し異なるが、PSIと同じようなFA/FB型鉄硫黄センタータンパク質 (PshBやPscB) を外部結合する。ただしこれらのタ

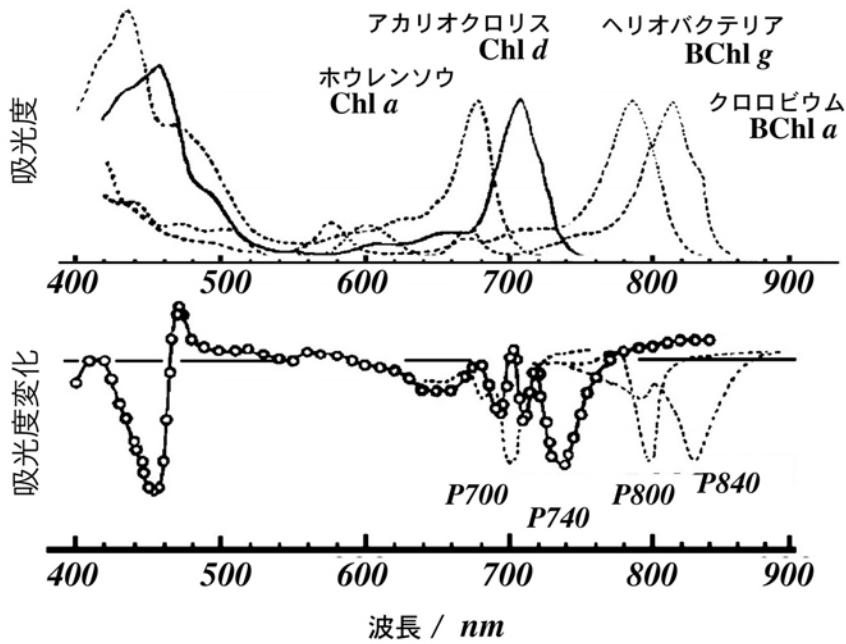


図12 クロロフィルの異なるI型4種の光合成反応中心複合体の吸収スペクトルと(上)、そのスペシャルペアの還元-酸化の差スペクトル(下)。

ンパク質とPsaCとのホモロジーは低い。ホモダイマー型hRCとgRCではA₁(メナキノン)が働くが、確証は長く得られていなかった。我々は、キノンの反応を初めて実証した¹⁰⁾。これらのRCでは還元力は最終的に鉄硫黄センターにわたり、その後、外部のフェレドキシン→NADPへと渡される。クロロフィルの違いで吸収する光エネルギーは違うが、還元力としての出力は変わらない。Pへの外部電子供与体シトクロムcあるいはプラスタシアニンの酸化還元電位も異なる。II型RCの場合と同様、違うクロロフィルをもち吸収する光波長は違うが、Pの酸化還元電位がうまく調整されているので、出力としての還元力はあまり変わらない²⁰⁾。図12にハウレンソウ(Chl a型)とアカリオクロリス(Chl d型)のPSI¹¹⁾、hRC(Bchl g)、gRC(Bchl a)⁹⁾の吸収スペクトルと、その中で働く電子供与体P700、P740、P800、P840の光誘起差スペクトルをしめす²⁰⁾。吸収波長は大きく異なるが、ほぼ同じ還元力が出される。自然はNADPを還元するという目的を達成するために、違うクロロフィルを使う、どれもほぼ最適化された4通りの反応中心をうみだした。違うクロロフィルを使う事で、これらの生物は共存可能である。

16.2系統の光合成反応中心の目的

図11のPSIとPSIIのZ-スキームからわかることは、
1) クロロフィルa; PSIとPSIIのP680とP700はとも

にChl aの2量体だが酸化還元電位が違う。2) 電子受容体; PSIのA₀は同じChl aでも電子受容体として働く。一方PSIIではフェオフィチンがはたらく。3) キノン; PSIIのプラストキノン(Q_A)とPSIのフィロキノン(A₁)は有機溶媒中では殆ど同じ(後者が少し正)酸化還元電位をしめす。しかしQ_Aでは溶媒中より、大きく正、A₁では負となっている¹²⁾。タンパク質は溶媒として必要に合わせてキノンの電位を大きく変えていることがわかった。

また4) Q_Aは1電子還元、

Q_Bは2電子還元をする。この違いは、周囲タンパク質の溶媒効果(負荷電状態をより安定、不安定化する、還元時にH結合を許すなど)の差である。従って、両RCのタンパク質部分は異なる還元力を出すために違う方向で最適化されているといえる。このようなPSIとPSIIの還元側の特性は、I型とII型RCの間でも維持されている。

I型RC相互の比較からわかる事は、違うクロロフィルでできたPが吸収する光のエネルギー(太い矢印)が各RCで違う。Pの酸化還元電位はかなり違うが、これとPの吸収する光子エネルギーの和として還元力はほぼ同じである。電子受容体A₀は皆Chl aまたはその誘導体でほぼ同じ。キノンの酸化還元電位も似ているだろう(未決定)。3種の鉄硫黄センターを持つ事は共通するが、そのタンパク質はかなり異なり、各々別の、相同性も低い2核4Fe-4S細菌型フェレドキシンを結合したと考えられる。Pへの電子供与体は水溶性シトクロムc₆かプラスタシアニン(PSI)、RC結合性シトクロムc_z(gRC)、膜結合性シトクロムc(hRC)と異なり、その酸化還元電位もP合わせて違う。従って、I型RCの目的はNADPを還元する強い還元力をだす事で、クロロフィル(入射光)の違いにあわせてPの酸化還元電位を調整することで、この目的を達成している。RC上のアンテナクロロフィルがPSIでは2倍以上に増えているのも大きな違いで、これは

環境の違いとPSIとPSIIが共存するようになった影響かもしれない。

II型RC相互の比較からわかることは、各RCはクロロフィルが異なり、利用する光のエネルギー（太い矢印）が違う。Pの酸化還元電位も大きく違う。しかし、これとPの吸収する光子のエネルギーの和としてでてくる還元力はよく似ている。電子受容体はフェオフィチンまたはバクテリオフェオフィチンで酸化還元特性は似ている。QA、QBキノンの酸化還元電位も似ている。Pへの電子供与体は紅色細菌RCでは水溶性シトクロムc₂ (pRC)だが、PSIIでは水→Mn→チロシンZ→P680と大きく異なる。これらの特徴から、II型RCはQH₂の形で還元力を出す事が元々の目的で、PSIIではPの周辺だけでなく、さらに外側表面でCP47、CP43の一部も利用してMnを使うことで、電子供与体をシトクロムではなく水に帰することに成功したらしい。

I型II型の比較でわかることは、両者は還元力が異なる。この原因はスペシャルペアの酸化還元電位の調節の違いにあるが、それと同時にクロロフィルaとフェオフィチンという異なる電子受容体の使用、次に類似のキノンでも、その環境を変えて還元力を変えることで達成されていることがわかる。I型では還元力を減らさず、さらに遠くのFAFBまで電子を運ぶことで、II型では還元力はおちてもいいからQBをII電子還元にしてHを結合させることで、逆反応を防いでいる。この為にキノンの位置や反応速度も変えて最適化していることがキノンの置き換え実験などから示されている^{17,20}。おそらく、同じ形で始まった光合成RCが、フェレドキシンとシトクロムbc₁という異なる電子利用系に還元力を渡す上で変化したのだろう。

17. クロロフィルの多様性

細菌型光合成は主にバクテリオクロロフィルaを、

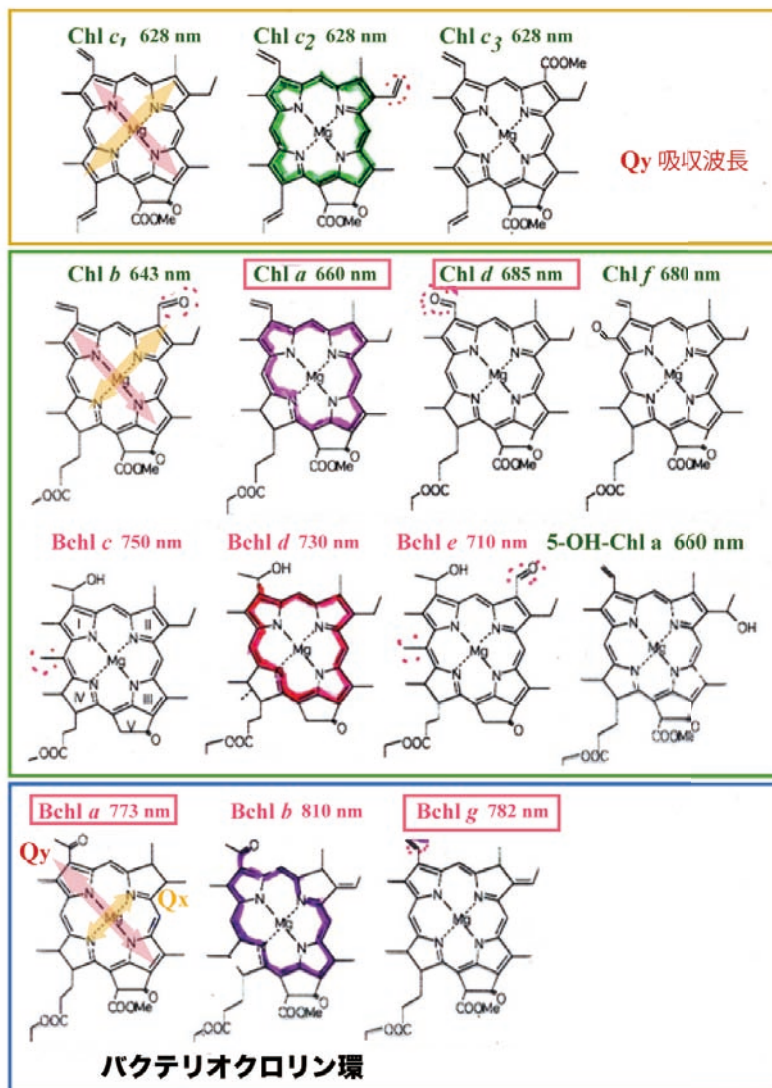


図13 光合成に使われるクロロフィルの構造。QyとQx帯の振動子の方向も簡単に示す。赤棒はスペシャルペアとしても使われるクロロフィル。

酸素発生型光合成では主にクロロフィルaを使い、どちらが古いかなどが議論される。図13に光合成系で使われているクロロフィルを示す。クロロフィルはMg-ポルフィリン環状分子の総称である。

物理化学的性質から全体を概観してみよう。図13はクロロフィルの分子構造と吸収波長（有機溶媒中）をしめす。クロロフィル合成系では、まずポルフィリン環ができ、それにMg-キラーターゼがはたらき、Mg²⁺を中心にもつクロロフィルの生合成が始まる。環の一部の還元で二重結合がきれたクロリン環、さらにもう一方が還元されたバクテリオクロロリン環がつけられ、環の周辺も修飾される。可視部の吸収帯は、エネルギーの低い順（赤から青の順）に、Q_y、Q_x、Soret帯とよばれ、光励起後、最低励起順位であるQ_y帯から

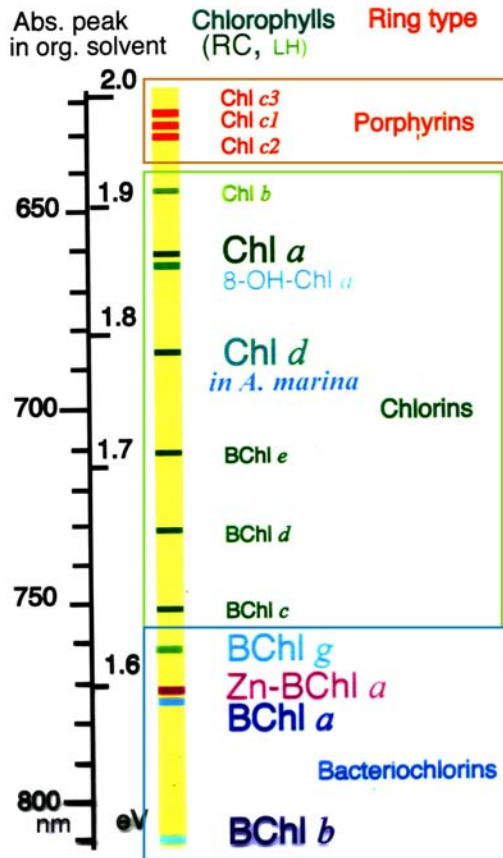


図14 光合成に使われるクロロフィルの吸収波長と吸収光子のエネルギー。
太字はスペシャルペアとしても使われるクロロフィルを示す。

電子移動や蛍光放出が行われる。

対称な分子構造をもつポルフィリン環では Q_x 、 Q_y 帯の差がなく、分子軌道が縮退して一緒のバンドになり600 nm付近に吸収を示し、Soret帯が非常に強い。この特徴は基本的にヘム（鉄ポルフィリン）と同じである。パイ電子系が非対称化したクロリン環、バクテリオクロリン環ではこの縮退がとけて、 Q_x と Q_y が分離し、 Q_y レベルはより低くなり長波長に吸収帯がシフトし、分子吸光係数も高くなる。パイ電子系をより非対称化させる方向への環の2重結合の還元解裂や側鎖二重結合の付加 (>C=O基など) が、長波長に Q_y 帯をシフトさせ、逆に Q_x 方向を伸ばし対称化すると Q_y が短波長シフトする。

この他に開環型のポルフィリン誘導体ともいえるフィコシアニンや、これとは別系統のカロテノイドがアンテナとして働き、これらの場合も分子がより平面的で二重結合が広がりパイ電子系が伸びた構造をとると吸収帯が長波長シフトする。直線状の分子と、環状の

クロロフィル (Mg^{2+} を中心金属とするポルフィリン誘導体) が組み合わされ、光合成のアンテナはうまく光を集める。したがって、これらの分子の生合成系の進化は、光合成系の進化を記録しているはずである。多様なクロロフィルの合成には、数多くの酵素がはたらく。進化系統樹は、酵素ごとに、微妙にことなり、複雑な遺伝子の変異と転移を示唆する。これらについては、クロロフィルやカロテノイドの本を参照ください。

図13からわかることは、1)光合成系は Mg^{2+} を中心金属とするポルフィリン、クロリン、バクテリオクロリンからなる多様なクロロフィルを使う。環の二重結合の部分還元による π 電子系の非対称化は吸収帯を大きく長波長シフトさせる。2) 環の端部分の修飾で、*a*、*b*、*c*、*d*、*e*、*f*といわれるような類似化合物がクロロフィルでもバクテリオクロロフィルでも作られる。電子供与性/電子球引性のクロロフィルの修飾基は環の π 電子系をより対称/非対称にするので、短波長/長波長に吸収帯をずらす。3) クロロフィル、バクテリオクロロフィルという呼び名は、環がクロリン環、バクテリオクロリン環であることは必ずしも一致しない。4) 生合成系ではポルフィリンから、クロリン、バクテリオクロリンの順で造られ、この順に酵素系が進化したとも推定される。5) これは、光合成細菌がバクテリオクロロフィルを使い、酸素発生光合成でクロロフィル*a*がつかわれることと一見、逆である。しかし、緑色硫黄細菌やヘリオバクテリアは各々Bchl *a*、Bchl *g*とともに、Chl *a*誘導体をI型反応中心の A_0 としてもつので、Chl *a*も古い。6) 光合成細菌ではクロリンとバクテリオクロリンの生合成は同時におこるともいえる。7) ヘリオバクテリアのもつ、Bchl *g*はChl *a*異性体ともいえる構造で、酸素気下では自然にChl *a*と同じ吸収をしめず-OH誘導体になる。8) Zn-Bchl *a*、Chl *d*、Chl *f*等のように合成酵素が未同定のものがある。

18. スペシャルペアとなるクロロフィルの選び方

これらのクロロフィルを Q_y 吸収帯の波長に従って並べ、反応中心内でスペシャルペアとして使われるクロロフィル分子を太字で書いた (図14)。なぜこれらがスペシャルペアになるのだろうか？赤外光を吸収するBchl *a*では水を分解してフェオフィチンを還元するのに必要なエネルギー (1.5~1.7 eV) に足りないので、

660-700 nm光を吸収するChl *a*ができて初めてPSIIの酸素発生がうまれたと考えられる*。しかし、新型のシアノバクテリア、アカリオクロリスは700-740 nm光を吸収するChl *d*でも酸素発生をする。ではどうして他のクロロフィルではいけないのか？一方、I型RCではPとしてChl *a*、Chl *d*、Bchl *g*、Bchl *a*がつかわれるが、全てChl *a*が電子受容体として使われている。

19. アンテナとRCクロロフィルの選択律

RCやアンテナタンパク質のクロロフィル選択則はそれほど厳密ではないようでもある。Chl *a*のみをもつシアノバクテリア種にChl *b*を多量に造らせると、反応中心内部にもChl *b*が結合した¹⁹⁾。しかし、Chl *b*を元々もつ緑色植物ではChl *a*とChl *b*は正しく認識区別される。アカリオクロリスでは、タンパク質アミノ酸配列は他のシアノと殆ど違わないのにChl *d*が主要色素としてうまく機能する。紅色細菌 *Acidiphilium* は、Zn-Bchl *a*を反応中心とLH1にもち¹³⁾、問題なく機能させている。化学的性質と光吸収波長が許容範囲にあれば、クロロフィルの選択率はそれほど厳しくないらしい。ではどうして、Pには図14中に太字で書いた特定のクロロフィルしか使われないのだろうか？よくわからない。二量体を作る特性とか、酸化型の安定性が重要かもしれない。

初期の光合成では、最適でなくても色素分子を使うしかないだろう。この際、Fe-ポルフィリンは励起寿命が短く、光反応をしにくい。Mg-やZn-ポルフィリン、金属なしのポルフィリンは励起寿命も長く反応性高いので、人工光合成などで使われる。最初の光合成はフェオフィチンや、ポルフィリン、Zn-ポルフィリンで始まったのかもしれない。これらはヘム合成系があれば、すぐできる。

スペシャルペアにエネルギーを集める必要がある。これは、タンパク質を変えるだけでも達成しうる。エネルギーレベルをいわば溶媒効果でずらし、クロロフィル分子間にエネルギー勾配をつけ、エネルギーを集めることは、実際に、PSI、PSIIで行なわれている。

またクロロフィル分子間距離を近づけて会合状態を作らせてπ電子系を大きくして、波長をより長波長に(エネルギーレベルを低く)することもできる。二量体クロロフィルはエネルギーレベルが下がるので励起エネルギーを他のクロロフィルから受け取りやすく、内部での電荷分離もしやすい。しかし、二量体形成は色々なクロロフィルで可能である。

逆にアンテナを増やすにはどうするか？アンテナ複合体LH1、LH2、FMO、クロロゾームのように、クロロフィルを接近させれば、電子軌道が一体化して(exciton化し)エネルギーを高速に共有できる。しかしこの際に吸収帯が長波長になるので、エネルギーを受け取るスペシャルペアもできるだけ長波長にする必要が出てくる。本来800 nmに吸収をもつBchl *a*が紅色細菌LH2中ではB850、LH1中ではB870と呼ばれる長波長exciton吸収帯をつくり、スペシャルペアP860にエネルギーをわたすのはわかりやすい。PSIでもChl *a*会合帯が長波長700-720 nmの吸収帯をつくる。しかし、会合で短波長の方に伸ばすのは難しい。このためには別のクロロフィルや、色素が必要となる。その一つがカロテノイドで、全ての光合成系でエネルギー獲得に使われている。しかし、その励起寿命が短いことと、クロロフィルとの吸収の重なりが小さいこととで、エネルギー移動効率は1/3位である。アンテナとスペシャルペアの組み合わせが大事かもしれない。

20. 新クロロフィルが生まれるとどうなるか？

新しいクロロフィルが加わると何がおこるだろう。新種が元のクロロフィルより短波長を吸収すれば、波長範囲を広げかつエネルギーを元のクロロフィルにも与えるので光捕集効率があがる。新種がより長波長を吸収すると、アンテナとしては不適だが、反応中心にはいりスペシャルペア機能を代替えできれば、エネルギーの許す限りより広い波長範囲の光を使える。おそらくこの両方のプロセスで沢山のクロロフィルが試され、一部はアンテナに一部は反応中心に残ったのではないだろうか？

* 酸素発生型光合成には、+0.8 Vの酸化還元電位をもつ水を分解して、フェオフィチン(〜-0.5 V)を還元するために必要なエネルギーは(-0.5)-0.8=-1.3 Vだから、これに逆反応を減らす為の余裕や、活性化エネルギー分を足すと、1.5-1.7 Vの光子エネルギーがある。I型RCでA₀(-1 V位)やA₁(-0.8 V)を還元するが、これと同時に水を分解させようとするなら、1.8 eVを与えるChl *a*ではエネルギーが足りない。従って、水分解とNADP還元を一つの光反応でさせるには赤色光では足りない。青色ならできるが、この場合はクロロフィルでない色素が必要になる。

ケーススタディ；プロクロロンとアカリオクロリス；

クロロフィル進化の面白い例がChl *d*を主にChl *a*を数%もつアカリオクロリスである。分子系統樹上ではシアノバクテリアに近く（図10参照）、RCやアンテナタンパク質は殆どおなじで、Chl *d*は既存のChl *a*結合部位に結合する。Chl *a*は数%しかもたず、主要アンテナは長波長を吸収するChl *d*である。このおかげで、他のChl *a*型シアノバクテリアと共存しても、日陰にならずに長波長光をえられるらしい（図11参照）。もしRCがChl *a*ならば、Chl *d*はアンテナとしてはエネルギーが低く、使いづらいと私たちは考えた。実際にPSIではP700でなくChl *d*の2量体が働き、P740と命名した¹¹⁾。PSIIでも725 nmの吸収変化をみつけ、P725と命名した¹²⁾。しかし、他グループはPSIIはChl *a*を必要とするはずだから少量のChl *a*がP680として働くと考えた。しかし、最終的にChl *d*の2量体P725が機能し、電子受容体はフェオフィチン*a*だときまった¹⁴⁾。PSIでもPSIIでもPはChl *d*でもよい事がわかった。ところがPSIのA₀はChl *a*のまま、PSIIはフェオフィチン*a*で、スペシャルペアは変えても電子受容体は変えていない。

もう一つの不思議は最近発見された、やはり長波長吸収をするChl *f*をもつシアノバクテリアである¹⁸⁾。構造はChl *d*に似ている（図13）。Chl *f*は少量で機能はわかっていない。RCタンパク質への結合や、2量体形成に差があり、特定タンパク質だけにとりいられるのかもしれない。しかし、Chl *d*や*f*を使う種は少ない。安定性などが原因かもしれない。一般に、分子の還元が進むほど、酸素大気下では不安定となる。例えば嫌気下では安定なBchl *g*は、酸素下では、ヘリオバクテリア菌体中でも不安定で数分で色が変わる。

他のクロロフィルとの組み合わせ、分子の安定性、既存RCやアンテナタンパク質との結合力、酸素大気の出現、生態的な制約などの中で限定されつつ多様性が生まれたのだろう。未知の光合成系もまだ存在するのだろう。逆にヒトが作り出す人工環境下に適したクロロフィルや光合成系を人工的に作れるかも知れない。光デスクや光増感太陽電池などに使われるフクロシアニンやポルフィリン環を強化した色素だし、RCを人工的につくる試みもつづけられている。pRCやPSII全体をシリカガラス細孔中にいれて安定化することも出来る^{15,16)}。

このほかに、対称性は必要なことなのか、あるいは進化の名残りが議論されてきた。不可欠ではないらしい。遺伝子操作や、内部分子の入れ替えなどの実験から¹⁷⁾、電子移動は距離とエネルギー差で決まることが示され、タンパク質は位置を決め、溶媒として分子のエネルギーレベルを調節し、同じクロロフィルやキノン分子に異なる機能をもたせることが明らかになった。タンパク質内部を実験の場とする物理化学も進んだ。

21. 進化は続く

酸素発生型光合成の起源；酸素発生型光合成が生まれるには、(1)異なった細菌中で発達したI、II型RCが遺伝子転移や細胞融合などで単一生物中に入り、(2)Bchl *a*がChl *a*に変わる、(3) II型RC表面に4原子のMnとCP43、CP47が加わり酸素を出す、(4) 新生物シアノバクテリアが生まれる、が必要だっただろう。このどれか一つを欠くような生物は知られていないので、これらが同時に起こりシアノバクテリアが生まれたように思えるが、これは難しいだろう。一つずつ別々に起こったと考えたらどうだろう。Chl *a*の機能は、Chl *d*でも置き換え得る。Chl *a*型色素は緑色細菌やヘリオバクテリアは既に持っている。

アンテナ系；様々な色素がつかわれ、構造も多様であり、制約はゆるいのだろう。違う生物は違うアンテナ系をもつ。RC上のいわば内部アンテナの他、膜外アンテナとしては、Bchl *c*と脂質からなる緑色細菌の持つクロロソーム、FMOタンパク質、シアノバクテリアと紅藻のもつフィコビリゾーム。膜内アンテナとしては紅色細菌とクロロフレクサスのLHI、紅色細菌の一部がもつLH2、緑色植物がもつChl-*ab*タンパク質、黄色や灰色植物などのもつChl-*ac*-フィコキサンチンタンパク質、など生物種ごとに多様に発展している。励起エネルギー移動は、距離とエネルギーレベルの差に依存するが、その距離依存性は、電子移動速度の依存性よりも弱いことがこの多様性をもたらすのだろう。

制御方法

反応中心は殆ど変わらなくとも、NPQ（非光化学的蛍光消光）、循環的電子伝達系、C4光合成など、変動する太陽光や、乾燥、高温、寒冷などにあわせて様々な制御系、調節系を発達させてきた。これらは現在も進化が続く。

22. 光合成系成立のシナリオ

初めての光合成

太古の地球で光合成系が生まれ、光のエネルギーで電子を動かしATPと還元力を作り出した。おそらく光合成より前にヘムタンパク質が生まれ、シトクロム *bc₁* 複合体やキノンを利用するような化学呼吸系、酸素呼吸系が生まれていた。鉄硫黄タンパク等も生まれていたのだろう。ポルフィリンは存在し、Mg-ポルフィリンも少量ならつくられたろう。小分子フラビンで電子を出す青色光光合成もあったかもしれない。しかしポルフィリン誘導体を使えば、より長波長の光をつかえ、アンテナが作りやすい。

II系統の反応中心

ポルフィリン→キノンの光電子移動系はさらに進化し、途中で様々なクロロフィルが生まれ、反応中心やアンテナとして機能し始める。おそらく嫌気光合成の時代にほぼ全てのクロロフィルがためされ、やがて安定性と原始の海中の太陽光にあわせ、より広い波長範囲の光を集められるBchl *a*が主となり、他はアンテナとして残る。長波長を吸収するBchl *a*のスペシャルペアを利用することで効率が向上し、他のクロロフィルからもエネルギーをうけとれる。キノンを還元し、安定に還元力を保持するII型反応中心、と嫌気大気中でいっそうキノンの還元力を高め、フェレドキシンの還元を行うI型RCの、2方向へと分化する。両者は違う環境に住む細菌中で別々に進化し、SやN化合物を電子供給源として使い、ふんだんにあるCO₂を還元し、生命界にエネルギーと有機物をふやす。やがて、電子供与体獲得の競争がはじまる。

PSIIの始まり

Bchlを使うI型、II型両方のRCは水を分解するほどの強い酸化力を出せない。Chl *a*で、Mnを電子供与体として酸化するRCがいつか出来て、この一部が水の分化活性をもつようになったのではないだろうか。例えば、I型RCをもつ生物にII型RCが取り込まれる。するとA₀として働いていたChl *a*がII型RCにも入り、強い酸化力を作り出す。この酸化力でMn酸化が可能となり、やがて結合したMnが複合体をつくり、この一つが水分解を触媒するようになったのではないだろうか？暗所で育った裸子植物のPSIIや、トリス処理し

て不活性化したPSIIでMn部分を活性化するには光が必要だということも、Mn酸化反応が先行した事を示すように見える。今はない可能性の検証には、新型生物を探すか、進化を検証できるようなモデルを人工的につくる必要があるだろう。進化の話は結論と原因が区別つかないのが面白い。

23. 何かわかるかも知れない：新型生物と想像の世界

多様な光合成系の比較や、人工改変した反応中心の研究を通して、私は光合成の隠れた可能性を知り、一方では太古の光合成を求め、ストロマトライト化石探索に加わったりした。人工光合成でしか使われないと思われていた「Zn-Bchl *a*」を使う紅色細菌アシディフィリウムが岩手の鉱山酸性廃水中から発見され¹³⁾機能が確認され²¹⁾、アカリオクロリスもパラオのホヤから分離され、クロロフィル*d*がPSI¹¹⁾やPSII^{12,14)}で働くこともわかった。太古の地球で、光合成は何色の光で始まったのだろうか？少数派の生物の中に太古の地球の姿が残り、ありえたかも知れない進化や、未来の可能性が秘められている。私もいつの間にか地衣類²²⁾やコケ²³⁾の乾燥誘導NPQを研究するようにもなりました。

一つの楽しみは、想像の世界です。もし、酸素発生が始まらなかったら？酸素呼吸が発展せずに酸素発生光合成だけが進んでいたら？共生がなかったら？細胞内共生や地上進出が単一起源でなかったら？今でも、われわれヒトを含めて頻りに細胞内共生で新種の生物が生まれるなら？...ありえたかも知れない地球や生命の姿を想像するのはとてもスリリングですね。そして、それはもう始まっていて、未来の地球を考えることにも、宇宙生命を考えることにも繋がるのかもしれない。職業や専門を超えて、ロマンチックな、夢のある科学が素敵です！

Received December 7, 2011, Accepted March 26, 2012,
Published April 30, 2012

参考文献

- 1) 北村 博、森田茂広、山下仁平編 (1984) 光合成細菌学会出版センター
- 2) Sagan, L. (1967) On the origin of mitosing cells, *J.*

- Theor. Biol.* 14, 225-274.
- 3) Schopf, J. (1993) Microfossils of the early archean apex chert : new evidence of the antiquity of life, *Science* 260, 640-646
 - 4) 丸山茂徳・磯崎行雄 (1998) 生命と地球の歴史, 岩波新書 岩波書店
 - 5) Roy, C., and Lancaster, D. (1995) The structure of photosynthetic reaction centers from purple bacteria as revealed by x-Ray crystallography, in *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria* (Blankenship, R.E. and Madigan, M. T. Eds.) pp 510-526, Kluwer, Dordrecht, The Netherland.
 - 6) Schubert, W.-D., Klukas, O., Saenger, W, Witt, H. T., Fromme, P., and Krauss, N. (1998) A common ancestor for oxygenic and anoxygenic photosynthetic systems : a comparison based on the structural model of photosystem I, *J. Mol. Biol.* 280, 297-314.
 - 7) 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.
 - 8) Mitchell, P. (1966) Chemiosmotic coupling in oxidative and photosynthetic phosphorylation, *Glynn Res.*
 - 9) Oh-Oka, H., Kakutani, S., Kamei, S., Matsubara, H., Iwaki, M., and Itoh, S. (1995) Highly purified photosynthetic reaction center (core/cytochrome *cz*) complex of the green sulfur bacterium *Chlorobium limicola*, *Biochemistry* 34, 13091-1309.
 - 10) Kondo, T., Mino, H., Matsuoka, M., Azai, C., Oh-oka, H., and Itoh, S. (2011) Detection of quinone function in the homodimeric type-I reaction center of *Heliobacterium modesticaldum*, in *Photosynthesis, Energy from the sun* (Allen, J. F., Gantt, E., Golbeck, J. H. and Osmond, B., Eds.) Chap 23, pp 123-126.
 - 11) Hu, Q., Miyashita, H., Iwasaki, I., Kurano, N., Miyachi, S., Iwaki, M., and Itoh, S. (1998) A photosystem I reaction center based on chlorophyll *d*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 95, 13319-13323.
 - 12) Itoh, S., Mino, H., Itoh, K., Shigenaga, T., Uzumaki, T. and Iwaki, M. (2008) Function of chlorophyll *d* in reaction centers of photosystems I and II of the oxygenic photosynthesis of *Acaryochloris marina*, *Biochemistry* 46, 12473-12481
 - 13) Wakao, N. Yokoi, N., et al. (1996) Discovery of photosynthesis based on Zn-containing bacteriochlorophyll *a* in an aerobic bacterium, *Plant Cell Physiol*, 37, 889-893.
 - 14) Tomo, T., Okubo, T., Akimoto, S., Yokono, M., Miyashita, H., Tsuchiya, T., Noguchi, T., and Mimuro M. (2007) Identification of the special pair of photosystem II in a chlorophyll *d*-dominated cyanobacterium, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 104, 7283-7288.
 - 15) Noji, T., Kamidaki, C., Kawakami, K., Shen, J.-R., Kajino, T., Fukushima, Y., Sekitoh, T., and Itoh, S. (2011) Photosynthetic Oxygen Evolution in Mesoporous Silica Material: Adsorption of Photosystem II Reaction Center Complex into 23 nm Nanopores in SBA, *Langmuir* 27, 705-713.
 - 16) Oda, I., Iwaki, M., Fujita, D., Tsutsui, Y., Ishizaka, S., Dewa, M., Nango, M., Kajino, T., Fukushima, Y., and Itoh, S. (2010) Photosynthetic electron transfer from reaction center pigment-protein complex in silica nanopores, *Langmuir* 26, 13399-406.
 - 17) Iwaki, M., Kumazaki S., Yoshihara, K., Erabi, T. and Itoh, S. (1996) ΔG dependence of the electron transfer rate in photosynthetic reaction center of plant photosystem I, *J. Phys. Chem.* 100, 10802-10809.
 - 18) Chen, M, Schliep, M., Willows, R. D., Cai, Z. I., Neilan, B. A., and Scheer, H. (2010) A red-shifted chlorophyll, *Science* 329, 1318-1319.
 - 19) Satoh S., Ikeuchi M., Mimuro M. and Tanaka A. (2001) Chlorophyll *b* expressed in cyanobacteria functions as a light-harvesting antenna in photosystem I through flexibility of the proteins, *J. Biol. Chem.* 276, 4293-4297.
 - 20) Itoh, S., Iwaki, M. and Ikegami, I. (2001) Modification of photosystem I reaction center by the extraction and exchange of chlorophylls and quinones, *Biochim, Biophys. Acta* 1507, 115-138.
 - 21) Tomi, T., Shibata, Y., Ikeda, Y., Taniguchi, S., Chosrowjan, H., Mataga, N., Shimada, K. and Itoh, S. (2007) Energy and electron transfer in the photosynthetic reaction center complex of *Acidiphilium rubrum* containing Zn-bacteriochlorophyll *a* studied by femtosecond up-conversion spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta* 1767, 22-30.
 - 22) Komura, M., Yamagishi, A., Shibata, Y., Iwasaki, I., Itoh, S. (2010) Mechanism of strong quenching of photosystem II chlorophyll fluorescence under drought stress in a lichen, *Physciella melanclha*, studied by subpicosecond fluorescence spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta* 1797, 331-338.
 - 23) Yamakawa, H., Fukushima, Y., Itoh, S., Heber, U. (2012) Three different mechanisms of energy dissipation of a desiccation-tolerant moss serve one common purpose: to protect reaction centres against photo-oxidation, *J. Exp. Bot.* in press.

Evolution of Photosynthesis

Shigeru Itoh*

Center for Gene Research, Nagoya University