



光化学系 II (PSII) のモノマーとダイマーにおける光合成初期過程の比較

立命館大学 長澤 裕

さきがけのプロジェクトでは、岡山大学の梅名泰史先生との共同研究で、光化学系 II (PSII) 蛋白質複合体のモノマーとダイマーの光合成初期過程について、時間分解分光法による比較を行った。ところが、この PSII というのが電子分光学的には非常にやっかいなサンプルであった。図 1 の PSII モノマーとダイマーの可視吸収スペクトルを見ると、両者のスペクトルはほぼ一致し、ほとんど違いがない。しかも、モノマーの PSII には、35 個のクロロフィル (Chl) が含まれ、ダイマーには、その倍の 70 個の Chl が含まれている。その Qy 吸収帯は、670 nm 付近にすべて重なって現れ、ほとんど区別がつかない。さらに、Chl の励起状態の過渡吸収スペクトルは、ブロードで特徴的なピークもない。過渡吸収スペクトルの時間変化を観測しても、モノマーとダイマーの差はまったく見られなかった。

どうしたものかと悩んでいると、共同研究をしている大阪大学の大学院生である米田勇祐君が、励起光強度依存性をやってみようと思いついた。複数の色素を内包する蛋白質を高光強度レ

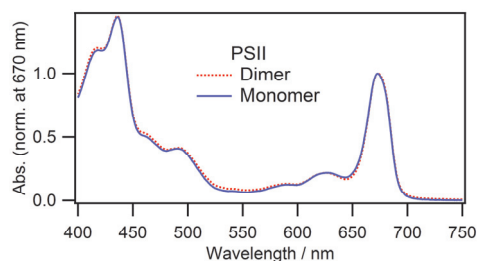


図 1. PSII の可視吸収スペクトル。

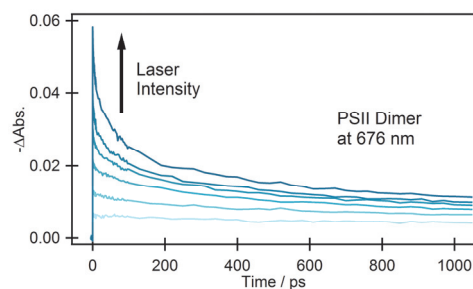


図 2. PSII dimer の過渡吸収時間変化。

ーザーで励起すると、蛋白質内で複数の励起状態が生じ、これが singlet-singlet annihilation (SSA) という現象を起こす。つまり、エネルギー移動により 2 つの励起一重項 (S_1) 状態が衝突すると、1 つの高励起状態が生じ、すぐに緩和して 1 つの S_1 状態になる。よって、SSA により励起状態が減少していく様子を観測すれば、蛋白質内のエネルギー移動のタイムスケールがわかる。

この方法を PSII に応用すると、見事にモノマーとダイマーの違いを検証することができた。図 2 のように、SSA による励起状態の減衰は多指数関数的に起こる。つまり、同一サブユニット内のごく近傍にある Chl 同士の SSA が一番速く起こり、次にモノマー内サブユニット間、一番遅いのがダイマー内モノマー間の SSA である。この結果により、PSII 内のエネルギー移動のタイムスケールを推定することができた。さらに奇妙なことに、ダイマーにはふたつの反応中心があるので、高光強度下では、ふたつのイオン対ができてもいいはずだが、どうも 1 つしかできていないようなのである。これは、過剰光に対する防御機構の一部なのかもしれないが、パルスレーザー光ほど強い光は天然環境下には存在しない。今後、その謎を解明していかなくてはならない現象のひとつである。

[1] Y. Yoneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11599.