

光合成器官の機能と分子構成

Function and Molecular Organization of Photosynthetic Apparatus

渡辺 正*

Tadashi WATANABE

地球上の全生命の存立基盤を提供している光合成も、分子レベルで見れば不明なことばかりである。光合成初期過程の仕組みがどこまでわかっていて、どのような未解決の問題が残っているかを概観し、この分野でわれわれが行っているささやかな研究—分子組成の精密分析に基づく光合成メカニズムの考察—の現時点での成果と今後の展望について述べる。

1. はじめに

われわれの生命を支える食物はすべて植物の光合成に由来する。木材は光合成産物そのものである。また現代の産業活動に不可欠なエネルギー資源も化学合成の原料も、大半は数億年来の光合成産物（石炭・石油・天然ガス）にほかならない。光合成は、人間だけでなく地上のあらゆる生命の源である。その仕組みの一端なりとも解き明かすことは、生態系の一員であるわれわれに負わされた使命だと言えよう。さらに、もし光合成の仕組みが分子レベルで解明されれば、植物の生育挙動の制御（生長の促進・抑制、有害物質からの保護、選択的除草）とか、生体をまねた新しい機能素子の開発といった、実際の方面でのインパクトも大きいと考えられる。

本稿では、まず光合成の初期過程が起こる場と、反応のメカニズムと、機能分子（とくに色素類）について、現在どこまでわかっており、どのような未解決の点が残っているかを概観する。そして後半では、この分野でわれわれが得つつある知見と今後の展望について述べる。

2. 光合成初期過程のあらまし

以下の話しは高等植物を対象にしたもので、ある種の藻類と光合成細菌には当てはまらない部分がある。

2.1 機能単位の大きさ

植物の緑色部分の細胞内には、ふつう数十個のクロロプラスト（葉緑体）が散在している。クロロプラストは長径約 $5\ \mu\text{m}$ 、短径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ のラグビーボール形をした顆粒で、光吸収から CO_2 固定（有機物合成）まで、光合成のすべてのプロセスはこの中で進行する。

電子顕微鏡で見ると、クロロプラスト内部には複雑な

構造が発達しているのがわかる。この内部構造は、扁平な円板状の小さな袋が、ちょうど座布団を積み重ねたような形にところどころで集合し、さらに集合部分同士が互いにつながり合っでている。構造単位となる小さな袋をチラコイド (thylakoid) と呼ぶ。1個のクロロプラストの中にはおよそ 10^3 個のチラコイドが存在する。平均的なチラコイドは図1に示すようなサイズをもち、内容積は約 10^{-15}cm^3 である。光合成初期過程を駆動するすべての機能分子がチラコイドの膜に埋め込まれている。初期過程にとって必要十分な機能分子の一群を光合成単位 (PSU=photosynthetic unit) という。1個のチラコイドはほぼ 200 個の PSU の集合体であり、したがって PSU 1 個の占める体積は $250\times 250\times 50\ \text{\AA}^3$ の程度である。この小さな空間と閉じた袋状構造とが、光合成初期過程の舞台装置となる。

2.2 初期反応と PSU の分子構成

2.2.1 一般に言われていること

詳細は成書^{1)~3)}にゆづって簡単に言うと、光合成の初期過程では、光エネルギーを駆動力として図1のような空間的に一定方向の電子移動とプロトン輸送が起こり、その結果、 O_2 と NADPH と ATP が作られる（このうち、チラコイド外液中で、NADPH と ATP の化学エネルギーを利用した CO_2 の還元固定プロセスが起こる）。光エネルギーを取り込んで電子の流れを作り出す部位として、図1の系1、系2という2種類がある（後述）。電子エネルギーを縦軸にして一連の機能分子を配置し、初期反応における電子の流れを示したものが図2である。このような図を、その形から Z スキームと呼ぶ。

PSU 1 個の総分子量は $200\sim 400$ 万と見積られる。重量比でその 4 割がチラコイド膜形成分子（リン脂質と糖脂質）、6 割がさまざまな機能分子（色素類、電子伝達分

* 東京大学生産技術研究所 第4部

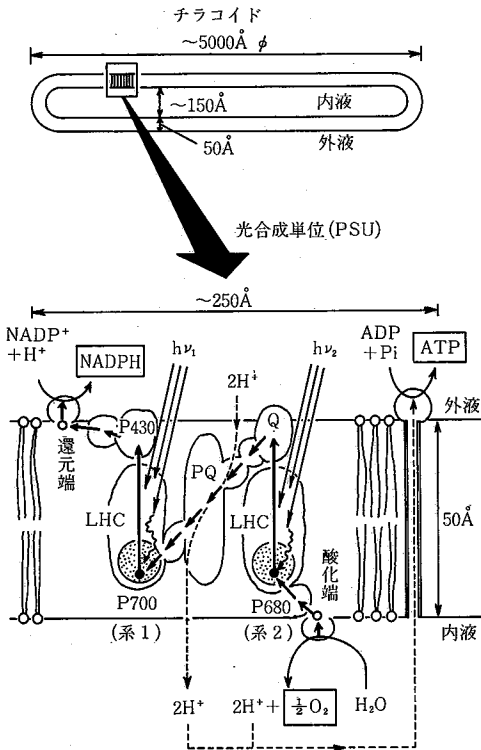


図1. チラコイドの縦断面と光合成単位の模式的想像図。ADP: アデノシン二リン酸, Pi: 無機リン酸, ATP: アデノシン三リン酸, NADP+: Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate の酸化型, NADPH: 同上の還元型, LHC (Light-Harvesting Chlorophyll-Protein Complex): 光捕集クロロフィルタンパク複合体。他の記号については図2を参照のこと。四角で囲った化合物が初期過程の生成物。酸化還元種とプロトン H⁺ に付した数は、移動電子2個に対応する量論数。

子、プロトン伝達分子、酵素類、構造タンパクなど) から成る。後者のうち数として最も多いのが色素類で、合計およそ600分子と推定される(その大部分はアンテナ色素、後述)。これに次いで、電子・プロトン両方のキャリアとして働くキノン類(図2のQ, R, PQ)が50~80分子存在する。これら以外の機能分子はそれぞれごく少数(大半は1個)ずつである。構造タンパクについては不明な点が多いが、おそらく10~20分子が集合しているものと思われる。

2.2.2 未解決の問題、疑問点など

一般の生体反応の例にもれず、光合成反応にも分子レベルではまだ不明な点が数多く残っている。次に列挙するのはそのほんの一部にすぎない。

(1) 図2のZスキームはどんな教科書にも載っているが、必ずしもすべての研究者がうけ入れているわけではない(後述)。

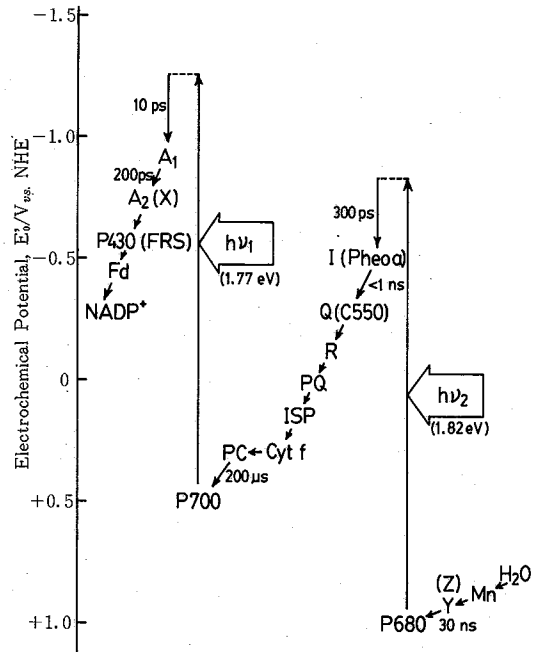


図2. 一般に受けいられている光合成初期過程のZスキーム。電子のエネルギーは上方に向かって増加する。Mn: 水の酸化に働くマンガン含有酵素(実体不明), Y: MnとP680との間の電子伝達物質または酵素(実体不明), P680: 系2の反応中心(実体不明), I: 系2の初期電子アクセプター(フェオフィチンaと考えられる), Q, R, PQ: それぞれ別種のプラストキノン誘導体か, ISP (Iron-Sulfur Protein): 鉄-イオウタンパク, Cyt f: チトクロームf(ヘム鉄をもつ酸化還元タンパク), PC: プラトシアニン(2個のCuをもつタンパク), P700: 系1の反応中心(実体不明), A1: 系1の初期電子アクセプター(実体不明), A2: 実体不明, P430: 非ヘム鉄タンパクか (FRS=Ferredoxin-Reducing Substance), Fd: フェレドキシン (非ヘム鉄タンパク)。

(2) かりにZスキームが正しいとしても、機能分子として図2に示すものがすべてかどうか疑問である。たとえば10年ほど前には図2のI, A1, A2, R, ISPなどの存在は知られていなかった。^{1),2)}

(3) 図2の中でMn, Y, P680, P700, A1, A2などいくつかはまだ実体不明のままである。

(4) 図1のようにチラコイド膜の内側で酸素発生が起こるなら、通常の太陽光下だと1ミリ秒ほどの時間内にチラコイドの内液はO₂で飽和する計算になる。生じたO₂がどのような分子機構でチラコイド膜(およびクロロプラスト膜)の外側に搬出されるのか、興味深い問題だが今まであまり議論されたことはない。

(5) 図2に示す一連の電子移動はほぼ100%の量子収率(吸収光子1個あたりの移動電子数)で進む。機能分

子間の距離や相互配向がランダムだったり流動的だったりすればこうはならないであろう。たとえばわれわれの体内で酸素を運ぶヘモグロビンの場合、1個のFe原子が平衡位置からわずか0.5Åずれるだけで、分子量65000のタンパクの高次構造と化学的性質が大きく変わることが知られている。おそらく図2のMnからFdにいたるすべての機能分子も、Å以下の精度で定まった位置に固定されていると想像されるが、その実体はほとんどわかっていない。

3. 光合成色素の機能と存在状態

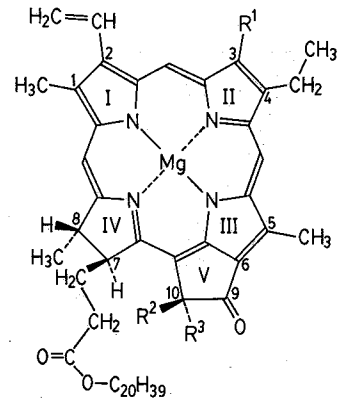
光合成色素は、太陽光を吸収して最初の電子移動を開始する、いわば光合成全体の引き金の役割を担う重要な成分である。緑色植物の光合成器官には、1個のPSUあたり約100分子のカロチノイド色素と約500分子のクロロフィル(Chl)色素が含まれる。このうちカロチノイドは、以前は吸収光エネルギーをChlに受け渡すアンテナ色素だと言われてきたが、¹¹⁻¹³⁾ 励起一重項状態が約1ピコ秒で無輻射失活することからこのような働きは疑問視され、最近ではChl類を光酸化分解から守るための成分だと考えられている。⁴⁾

Chl類の分子構造を図3に示す。数年前まで、高等植物の光合成器官にはChl aとChl b(量比a/b≈3)しか存在しないとされてきた。しかし近年、Mgを持たないフェオフィチン(Pheo) aが、微量(PSUあたり2分子~数分子⁵⁾)ながら必須成分として機能していることが明らかになった。⁶⁾ (なお後述のように、われわれはごく最近もうひとつの微量成分を見いだしている。)

3.1 アンテナ色素

Chl類の大部分はアンテナ色素(光捕集色素)であり、吸収した光エネルギーを、効率ほぼ100%の分子間エネルギー移動によって反応中心(後述)に導くために働く。アンテナ色素の存在状態は長い間わからず、たとえば長鎖のフィチル基(図3)をチラコイドの脂質膜に差し込んで単分子膜状に並んでいるとか、¹¹⁾ 構造タンパク中にランダムに分布しているとか想像されていた。²⁾ しかしこうしたイメージは、最近の諸研究によって打ち破られたつある。

Matthewsら⁷⁾は緑色光合成細菌のアンテナ色素・タンパク複合体(図1のLHCに相当)のひとつを結晶化し、X線を用いて高分解能の構造解析を行った。その結果によると、LHCの基本単位は、分子量5万のタンパクがC₃対称性をもって3個集合した三量体である。3個のタンパクそれぞれの内部に、バクテリオクロロフィルa(BChl a、図3のChl a分子において、C2の置換基をアセチル基とし、C3とC4を水素化したもの)が7分子ずつ、中心間距離12~15Åで整然と納まっている。各BChl a分子のフィチル基は、自分自身または隣接分子の



	R ¹	R ²	R ³
Chlorophyll a a'	CH ₃ CH ₃	H COOCH ₃	COOCH ₃ H
Chlorophyll b b'	CHO CHO	H COOCH ₃	COOCH ₃ H

図3. クロロフィル(Chl)類の分子構造。中心のMgを2個のHで置き換えることにより、4種のフェオフィチン(Pheo)類となる。側鎖C₂₀H₃₉をフィチル(phytyl)基と呼ぶ。

Mg原子に覆いかぶさるように伸び、Mg原子のこれと反対側のサイトにはタンパクのヒスチジン残基が配位している。こうしてすべてのアンテナ色素分子は、相互の距離と配向とを厳しく規制され、しかもできる限り外来分子と接触しないような形で、タンパクの「檻」の中に組み込まれているらしい。

高等植物のLHCもやはりタンパクの三量体(総分子量約9万)を基本構造としていることが、X線回折で明らかにされた。⁸⁾ ただし低分解能(16Å)のため、アンテナ色素の配向は決められていない。(化学分析によると、三量体あたりのChl分子数は18~33個)。こうしたタンパク三量体がどのように集合して高次構造を作り、チラコイド膜中にどう分布しているかは、今後しだいに明らかになるものと期待される。

3.2 反応中心とその近傍

いろいろな実験的証拠から、光合成単位(PSU)の中には、アンテナ色素から受容したエネルギーによって電子移動を開始する系(光化学反応系)が2種類あると考えられている。このうち還元端に近いほうを系1、酸化端に近いほうを系2、それぞれの反応中心(励起電子をアクセプターに渡す機能分子)をP700、P680と呼ぶならわしがある(図1参照)。たとえばP700とは、図4⁹⁾に例を示すように、パルス光照射(→電子移動の開始)に際して700nm付近に吸光度減少をみせるPigmentを意味する。系1も系2も、タンパクの骨格の中に複数

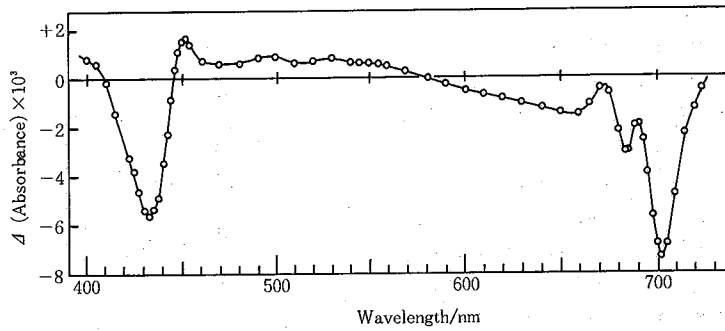


図4. パルス光照射に際して系1粒子が示す吸光度変化のスペクトル。⁹⁾

個の Chl 分子が組み込まれ、そのうち特別なサイトにある分子が反応中心として働くような、色素タンパク複合体であると思われる。そしてこの複合体は、上記のアンテナ色素-タンパク複合体と結合して存在するのであろう。反応中心を含む複合体を純化する試みが多くの研究者によって行われており、とくに系1については、P 700 と 10~20 分子の Chl 色素のみを含むタンパクが得られている。

図2のZスキームが正しければ、系1と系2は等量ずつ、しかもチラコイド膜中で互いに近い位置に存在しなければならない。しかし近年これに合わない結果がいくつか報告され、このため光合成研究の大御所 Arnon¹⁰⁾ など何人かの研究者は、系1と系2が互いに独立なシステムだと主張している。

反応中心 P 700 と P 680 は、いわば光合成器官の最重要部品であるにもかかわらず、その実体はまだ明らかになっていない。直接的な状態分析が困難なため、反応中心の解明をめざした諸研究は、ほとんどモデル化合物の合成とキャラクタリゼーションに終始しているのが現状である。たとえば P 700 について言うと、生体内では①光励起に際して 700 nm 付近に吸光度低下を示し、②そのとき生じるラジカル種の ESR 線幅が 7.1 ガウスであり、③1電子酸化電位が +0.4 V 付近にある(図2)ことが知られ、これらを再現できるようなモデル化合物の探索が行われている。Katz ら¹¹⁾ は、①と②を近似的に満たすものとして、図5に示す Chl a 二量体を提案している。他方 Wasielewski ら¹²⁾ は、②と③の条件によく合う化合物として、Chl a のエノール誘導体(図3で C 10 の H を外し、C 9 の =O を -OR とし、C 9-C 10 間を二重結合にしたもの)を考えている。こうした「モデル」がどれほど真に近いのか、現時点で確実な判定材料はない。

系2の反応中心 P 680 をめぐる状況はもっと暗い。多くの人は Chl a の一状態だと推定しているが、確たる証拠はない。水を酸化できるほどの高い酸化電位(低くても +0.9~+1.0 V)をもつ Chl a 誘導体は今のところ知られ

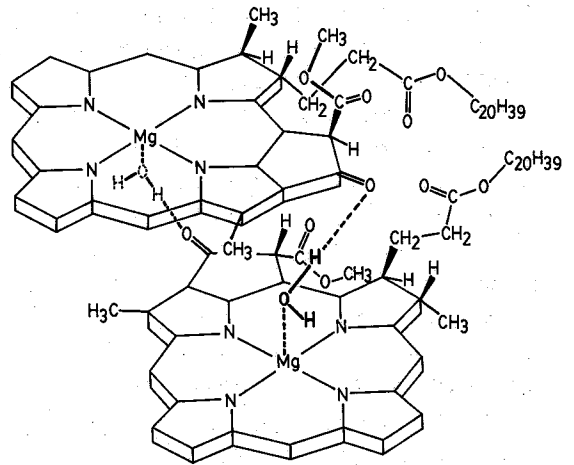


図5. P 700 のモデルとして Katz らが提案している Chl a の2量体。¹¹⁾

ていない。最近の進展としては、初期アクセプターが Pheo a らしいことがつきとめられたことだけである。⁹⁾

以上のように、植物が苦もなく行っているようにみえる光合成も、分子レベルではとてもわかったと言える段階ではない。メカニズムの解明に向けて、今後ともさまざまな分野・観点からのアプローチが必要である。

4. 筆者らの研究

4.1 研究の動機

かなり蠅螂の斧に近いが、われわれの主眼は、光合成プロセスの中で未解決の部分を一端なりとも分子レベルで明らかにすることにある。上述したように、反応中心とその近傍は、最も本質的な部分でありながら、分子構成に関する解明が最も遅れている。反応中心についての議論を前進させるには、何はさておき、まず PSU あたりに存在する光合成色素(Chl 類)を正しく定性・定量しなければならない。しかし、こうしたいわば最低限の見聞さえ、不確実なままに放置されてきたのが実情である。

筆者らがまず注目したのは、フェオフィチン (Pheo) *a* の存在がやっと数年前に確認されたという事実である。約 500 分子の Chl 類の中に数分子の Pheo *a* であるから、含有率は%のオーダーとなり、化学分析の常識からすれば決して微量成分とはいえない。このことは、従来用いられてきた Chl 類の分析手法の感度と分解能がいかに不満足なものであったかを端的に物語っている。

もうひとつの注目点は、Chl 類の 10 番炭素 (図 3 参照) における立体異性化 (エピマー化) である。たとえば Chl *a* を生体外で有機溶媒に溶かすと、条件によってはかなり速やかに (時によると 1 分以内に) 可逆的なエピマー化が起こって、Chl *a'*/Chl *a* \approx 1/3 という平衡組成におちつく (Chl *a* と *a'* をエピマー対と呼ぶ)。塩基性物質の共存下でエピマー化が促進されることは 1960 年代から知られていた。¹³⁾ 生体中にも各種の塩基性物質 (ATP, NADPH, 一部のアミノ酸残基など) が含まれるが、今までは、やはり低分解能の分析結果をもとに、光合成器官にはエピマー対のうち Chl *a'* など不安定なほうの分子は (ちょうど生体内のアミノ酸が L 体に限られるように) 存在しないとされてきた。¹⁴⁾ またそのために、エピマー同士の化学的性質の違いやエピマー化の速度を定量的に調べてみようとした研究者もほとんどいない。いずれにせよ、高性能の分析手法さえ確立すれば、この問題にも決着をつけうるものとわれわれは期待した。

4.2 光合成色素の分離・分析手法の確立¹⁵⁾

図 3 の Chl 類 4 種と、それぞれ Mg を外した Pheo 類 4 種との計 8 種の色素を迅速に分離できる条件を検討した結果、シリカを充填剤とした順相の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が最良であることを見出した。シリカの表面は化学的に活性であるため Chl 類の分析には向かないと言われてきたが、¹⁶⁾ 少なくとも純度 99.99% の Chl *a* のクロマトグラムが得られることから、この主張にはあまり根拠がないことがわかる。8 種の色素の混合物を分析した例を図 6 に示す。この場合、偶然 Chl *a'* と Pheo *a* が近接して溶出されるが、カラム温度と流速を制御すれば両者は完全に分離できる。現在では 10 分以内に

Commelina communis
(CHCl₃ extract)

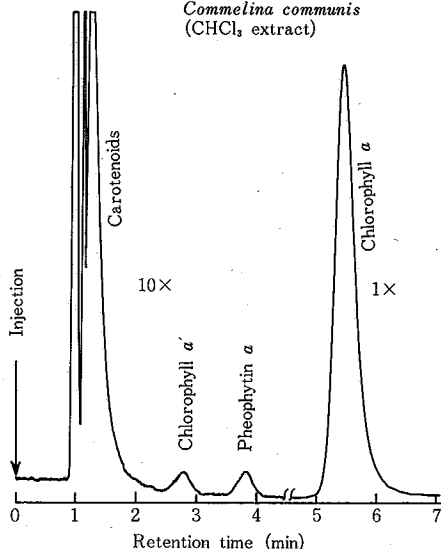


図 7. ツユクサ (*Commelina communis*) のクロロホルム抽出液の HPLC 分析チャート。

Chl *b* まで溶出できるようになっている。

従来 Chl 類の分析法として推奨されてきたカラムクロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィー¹⁷⁾ では、概して操作時間が長く、またエピマー対の分離が不良である。また逆相の HPLC¹⁸⁾ では、やはりエピマー対が良好に分離できず、しかも展開溶媒にグラジエント操作を行うことが必要となる。

4.3 生葉の分析¹⁹⁾

上述の HPLC を用い、生葉に含まれる Chl 類の定量分析を試みた。生葉の収穫から分析までの時間は 10 分内外とした。例として、ツユクサの葉をクロロホルム抽出した試料のクロマトグラムの一部を図 7 に示す。微量ながら Chl *a'* と Pheo *a* が明瞭に検出される。両者とも artifact でないことは、抽出操作と同一の処理を超高純度 (99.97%) の Chl *a* に施した際に変性がまったくみられないことから確認した。

表 1 のように、Chl *a'* の存在量は植物の種類によらずほぼ一定 (Chl *a'*/Chl *a* \approx 1/300, PSU あたり約 2 分子) であり、光合成器官の必須成分である可能性が示唆された (次項参照)。Pheo *a* の含有量は (やはり植物の種類を問わず) Chl *a* の 1.6% 程度であり、そのエピマー Pheo *a'* の存在は認められない。b 型の Chl 類としてはほとんど Chl *b* のみが検出された。

4.4 クロロプラストおよびその分画標品の分析²⁰⁾

ハウレンソウのクロロプラストと、これを分画して得た系 2 に富む試料および系 1 に富む試料を同様に分析した。クロロプラスト中の Chl *a'* と Pheo *a* の存在量は生葉中とほぼ同じであった。

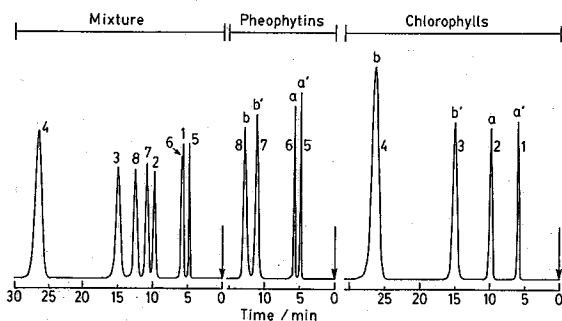


図 6. Chl 類の HPLC 分析例。¹⁵⁾

表 1 生葉中の Chl *a'* 含有量¹⁹⁾

学 名	和 名	Chl <i>a'</i>
		Chl <i>a</i> +Chl <i>a'</i>
<i>Hydrangea macrophylla</i>	アジサイ	0.0032
<i>Rubus palmatus</i>	モミジイチゴ	0.0027
<i>Ligustrum japonicum</i>	オオバイボタ	0.0033
<i>Fatsia japonica</i>	ヤツデ	0.0033
<i>Citrus natsudaikai</i>	ナツミカン	0.0036
<i>Aucuba japonica</i>	アオキ	0.0036
<i>Commelina communis</i>	ツククサ	0.0031
<i>Chenopodium album</i>	シロザ	0.0033
<i>Taraxacum platycarpum</i>	タンポポ	0.0033
<i>Paederia scandens</i>	ヘクソクズラ	0.0035
<i>Artemisia vulgaris</i>	ヨモギ	0.0031
<i>Phytolacca americana</i>	ヨウシュヤマゴボウ	0.0031
<i>Erigeron sumatrensis</i>	オオアレチノギク	0.0034
<i>Mirabilis jalapa</i>	オシロイバナ	0.0032
<i>Youngia japonica</i>	オニタビラコ	0.0036
Mean±S. D.		0.0033±0.0002

系 2 に富む試料中の Pheo *a* 含有量はクロロプラスト中よりやや高く (Chl *a* の 2% 前後), また Chl *a'* の含有量は無視できる程度であった。これに対し, 系 1 に富む試料では, あらかじめ標定した反応中心 P 700 の量の約 2 倍だけ Chl *a'* が検出され, Pheo *a* は痕跡量であった。

以上の予備的な結果から, 今まで無視されてきた Chl *a'* が系 1 のかなり本質的な部分に 2 分子ほど存在することと, Pheo *a* が系 2 近傍に (Z スキームが正しければ 6~10 分子) 存在することがわかる。

4.5 生体外における Chl *a/a'* および Pheo *a/a'* 対のキャラクタリゼーション

今まで Chl 類のエピマー化速度が実測された例はほとんどない。われわれはまずエピマー化反応の解析法を確立し, 例としてピリジン中での反応 Pheo *a* ⇌ *a'* の正逆両方向の速度定数を決定した (図 8)。²¹⁾ これに基づき, いろいろな塩基性化合物を共存させた有機溶媒中で

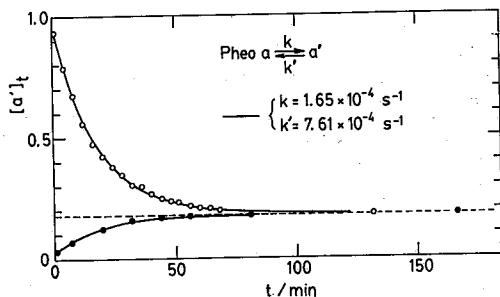


図 8. ピリジン中, 40°Cにおける Pheo *a/a'* 系のエピマー化。白丸は 95% Pheo *a'* から, 黒丸は 98% Pheo *a* から出発した場合。縦軸は時刻 *t* における Pheo *a'* のモル分率。実線は理論曲線を表す。²¹⁾

Chl *a/a'* および Pheo *a/a'* 系のエピマー化速度を系統的に測定した。²²⁾ たとえば 0.1 M のピロリジンが共存すると, その塩基触媒作用のために, 純粋な Chl *a* または *a'* は時定数 ≈ 3 分で平衡組成 (Chl *a'/Chl a* = 1/3.15) に達する。Mg を欠くため分子骨格がフレキシブルな Pheo *a/a'* 系のエピマー化速度は, Chl *a/a'* 系に比べて 50~100 倍ほど大きい。

Chl 類は分子間会合しやすいことが知られている。会合は一般に分子面を平行にした 2 分子間で起こるので (図 5 参照), かさ高いフィチル基と C 10 位のメトキシカルボニル基が分子平面に関して互いに逆方向を向いている Chl *a* と, 同方向を向いている Chl *a'* とでは, 会合性に差があると予想される。事実, Chl *a+a'* 系で *a/a'* 比を一連に変えると, 生じる会合体の可視スペクトルも系統的に変化することが確かめられた。²³⁾

4.6 その他

光合成細菌から高等植物にいたるまで Chl 類が (微量の Pheo 類を除き) 例外なく Mg 錯体であるという事実に興味をもち, 15 種類の中心金属置換クロロフィル *a* (M-Chl *a*) を合成して, 吸収スペクトル・発光特性・酸化還元電位・電子授受サイト・分子間会合性に関する一連のキャラクタリゼーションを行った。²⁴⁾ その結果, Mg 錯体は①蛍光量子収率が最も大きく, アンテナ色素系の構築に有利であり, ②酸化還元電位が最も卑側にあり, 励起状態からの電子放出能力が最大であることがわかった。後者の結果は, 著しく貴な酸化電位を持たねばならない系 2 の P 680 (図 2 参照) が, Chl *a* 以外の分子種から構成されている可能性を暗示しているように思える。M-Chl *a* の単分子膜 (LB 膜) を SnO₂ 電極上に付着させ, 可視光励起に伴う光電荷分離 (励起 M-Chl *a* から SnO₂ への電子注入) の効率を測定したところ, 分子間の会合を極力抑えた条件下で, 天然の Mg-Chl *a* は最大の効率を示した。²⁵⁾

4.7 展 望

現在までにわれわれが得た知見のうち, さしあたり注目すべきは次の 3 点である。①系 1 と系 2 の反応中心近傍に, それぞれ数分子の Chl *a'* と Pheo *a* が存在する。②光合成器官内のエピマー組成 (Chl *a'/Chl a* $\approx 1/300$, Pheo *a'/Pheo a* = 0) は, 生体外での平衡組成 (*a'/a* $\approx 1/3$) とは著しく異なる。③生体外では, 適当な塩基性物質が共存すると, Chl も Pheo も速やかにエピマー化を起こして平衡組成に向かう。

すでに述べたとおり, 光合成単位 (PSU) の中では, すべての機能分子が Å 以下の精度で所定の位置に固定されているはずである。生体内での Chl 類のエピマー組成 (上記②) は, PSU が円滑に機能する上でおそらく必然的なものと思われる。PSU あたり数百分子も存在するアンテナ色素なら, その一部が多少変性したとしても光合

成機能全体に重大な障害は生じないであろう。しかし、電子移動の経路に組み込まれた少数の特別なChl類がランダムなエピマー化を起こせば、色素-タンパク複合体の高次構造が変わり、結果として全体の機能が大きく低下することは十分に考えられる。

このことに関連して気づくのは、いわゆる光合成阻害剤(光合成機能を阻害し、現象的には除草効果を有する化合物)の作用である。阻害剤として今まで極めて多くの化合物が知られているが、明らかにチラコイド膜のイオン透過性を変えたり特定の酵素タンパクと強く結合したりする一群の化合物を除けば、分子レベルで作用機構が判明している例はほとんどないといってよい。²⁰⁾ここで、かつて指摘されたことはないが、細胞膜とクロロプラスト膜を通して光合成器官の中枢部に侵入してきた外来物質が、電子移動経路にいるChl類のエピマー化を促進し、そのために光合成能力が低下するというメカニズムもありうるのではないかとわれわれは推測している。実際、予備的な結果によると、Chl類のエピマー化を触媒するいくつかの化合物は除草効果も示す。²²⁾こうした検討を続けてゆくことによって、阻害剤の研究にもひとつの新しい局面が開かれると期待される。

5. 謝 辞

測定手段の開発に御協力いただいた南方薬品工業の仲里正孝氏、今野光夫氏、斎藤真雄氏、PSU分画標品を提供していただいた村田紀夫教授(基生研)、檜山哲夫助教授(埼玉大)、前年度までの研究環境を与えてくださった本多健一教授(京大工)、そして学生または研究生として実験に参加していただいた鈴木啓文君(日本曹達)、町田克一君(呉羽化学)、本宮明典君(東芝)、小林正美君、真崎仁詩君その他の方々には心より感謝いたします。

(1985年5月20日受理)

参 考 文 献

- 1) 藤茂 宏: 光合成, (1973), 装華房.
- 2) 加藤 栄: 光合成入門, (1973), 共立出版.
- 3) 柴田和雄: 光と植物, (1982), 培風館.
- 4) N. I. Krinsky, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 649 (1979).
- 5) T. Omata, N. Murata and K. Satoh, *Biochim. Biophys. Acta*, **765**, 403 (1984).
- 6) V. V. Klimov, A. V. Klevanik, V. A. Shuvalov and A. A. Krasnovskii, *FEBS Lett.*, **82**, 183 (1977); V. V. Klimov, Ed. Dolan, E. R. Shaw and B. Ke, *Proc. Natl.*

- Acad. Sci. U. S. A.*, **77**, 7227 (1980).
- 7) B. W. Matthews and R. E. Fenna, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 309 (1980).
- 8) W. Kühlbrandt, *Nature*, **307**, 478 (1984).
- 9) T. Hiyama and B. Ke, *Ind Intern. Congr. Photosynth. Res.*, Stresa, p. 491, 1971.
- 10) D. I. Arnon, H. Y. Tsujimoto and G. M.-S. Tang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 2942 (1981); T. H. Maugh II, *Science*, **213**, 994 (1981).
- 11) J. J. Katz and J. C. Hindman, in "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Academic Press, New York (1981), pp. 27-78.
- 12) M. R. Wasielewski, J. R. Norris, L. L. Shipman, C.-P. Lin and W. A. Svec, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 2957 (1981).
- 13) J. J. Katz, G. D. Norman, W. A. Svec and H. H. Strain, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6841 (1968).
- 14) H. H. Strain and J. J. Katz, in H. Metzner (Ed.), "Progress in Photosynthesis Research", Vol. II, Tübingen, FRG (1969), pp. 539-546.
- 15) T. Watanabe, A. Hongu, K. Honda, M. Nakazato, M. Konno and S. Saitoh, *Anal. Chem.*, **56**, 251 (1984).
- 16) T. Braumann and L. H. Grimme, *Biochim. Biophys. Acta*, **637**, 8 (1981).
- 17) W. A. Svec, in D. Dolphin (Ed.), "The Porphyrins", Vol. 5, Academic Press, New York (1978), pp. 341-399.
- 18) S. J. Schwartz, S. L. Woo and J. H. von Elbe, *J. Agr. Food Chem.*, **29**, 533 (1981).
- 19) T. Watanabe, M. Nakazato, H. Mazaki, A. Hongu, M. Konno, S. Saitoh and K. Honda, *Biochim. Biophys. Acta*, **807**, 110 (1985).
- 20) T. Watanabe, M. Kobayashi, A. Hongu, M. Nakazato, T. Hiyama and N. Murata, *Nature (London)*, submitted.
- 21) T. Watanabe, M. Nakazato, M. Konno, S. Saitoh and K. Honda, *Chem. Lett.*, 1411 (1984).
- 22) 真崎仁詩, 東京大学卒業論文 (1985).
- 23) 本宮明典, 東京大学修士論文 (1985); T. Watanabe, A. Hongu, M. Kobayashi and K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
- 24) 渡辺 正, 鈴木啓文, 小林正美, 町田克一, 小尾直紀, 山本雅充, 青柳良和, 本多健一, 未発表データ.
- 25) T. Watanabe, K. Machida, H. Suzuki, M. Kobayashi and K. Honda, *Coord. Chem. Rev.*, **64**, 207 (1985).
- 26) S. Izawa, in A. Trebst and M. Avron (Eds.), "Photosynthesis I" (*Encyclopedia of Plant Physiology: New Series*, Vol. 5), Springer-Verlag, Berlin (1977), pp. 266-282.