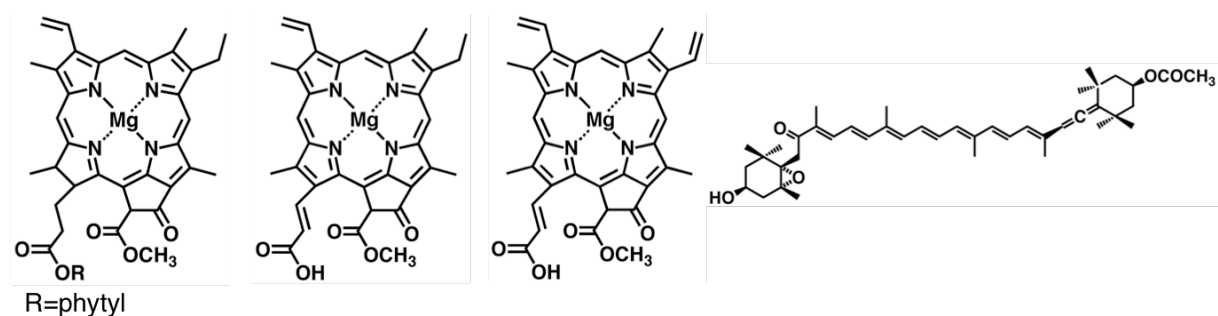


Fucoxanthin-Chlorophyll *a/c*-Protein における超高速エネルギー移動過程(¹神戸大・院・理, ²神戸大・分子フォト, ³東京大・院・総合文化, ⁴東理大・理)○勅使河原彩香¹, 横野牧生², 長尾遼³, 鞆達也⁴, 秋本誠志^{1,2}

【序論】

Fucoxanthin-Chlorophyll *a/c*-Protein (FCP)は珪藻や褐藻の持つアンテナ色素タンパク質である。FCPの結晶構造は解明されておらず、同じく3つの膜貫通 α -ヘリックスをもつタンパク質である、高等植物のLight harvesting Complex II [1]と比較して議論されることが多い。FCPは主要光合成色素であるクロロフィル (Chl) *a*の他に、Light harvesting Complex IIが持たないChl *c*を含む他、カロテノイドについてもネオキササンチンやルテインのようなポリエン系カロテノイドではなく、ケトカロテノイドであるフコキササンチンを含む(図1に分子構造を示す)。フコキササンチンは530 nm近辺の光を吸収することができ、水中に生息する光合成生物にとって重要な色素である。

我々は、以前、珪藻 *Chaetoceros gracilis* より単離したFCPにおける色素の励起緩和機構やエネルギー移動について、時間相関単一光子計数法を用いた時間分解蛍光測定(ピコ秒領域からナノ秒領域, 77 K, 励起波長425 nm)を行い、結果を報告した。FCP中にはChl *a*のエネルギー状態が少なくとも3種類(Chl *a*₆₇₄, Chl *a*₆₈₀, Chl *a*₆₈₈;それぞれの数字は蛍光極大波長を表す)があること、Chl *a*₆₇₄からChl *a*₆₈₀, Chl *a*₆₈₈へ270 psで、また、Chl *c*からChl *a*へは240 psでエネルギー移動が起きていることがわかった。本研究では、特に超高速エネルギー移動過程に焦点を絞り、蛍光アップコンバージョン法を用いて検討を行った。

図1 分子構造; 左から, Chl *a*, Chl *c*₁, Chl *c*₂, フコキササンチン

【実験】

定常蛍光測定を77 Kで行った。蛍光アップコンバージョン法(フェムト秒領域からピコ秒領域)を用いて時間分解蛍光測定を285 Kで行った。光源にはチタンサファイアレーザー(Spectra-Physics Tsunami)を使用し、その第二高調波(425 nm)を励起光として用いた。

【結果と考察】

蛍光励起スペクトルにおいて、Chl *c*の蛍光を観測するとフコキササンチンの吸収領域にシグナルが得られなかったことから、フコキササンチンからChl *c*へのエネルギー移動はほとんど起こっていないことがわかった。また、Chl *a*の蛍光を観測するとChl *c*とフコキササンチンの吸収領域にシグナルが得られ

たことから、Chl *c* とフコキサンチンから Chl *a* へのエネルギー移動は効率よく起きていることがわかった。

図 2 a に時間分解蛍光スペクトルを示す。時間初期には全波長領域からの蛍光が見られるが、500 fs 経過するとほとんど Chl *a* の蛍光しか観測されない。これは、Chl *c* とフコキサンチンから Chl *a* へのエネルギー移動が起きているために、Chl *c* とフコキサンチンの蛍光がすぐに減衰していることを示している。より詳細に議論するため、この結果についてグローバル解析を行い、FDAS (Fluorescence Decay-Associated Spectra) を構築した (図 2 b)。

FDAS として、65 fs, 165 fs, 930 fs, 10 ps 以上の 4 つの寿命成分が得られた。65 fs 成分のスペクトルではフコキサンチンの S₂ 蛍光領域 (520-590nm 付近) の強度が強く、フコキサンチンの S₂→¹(n, π*) 内部転換を反映していると考えられる。165 fs 成分のスペクトルでは、Chl *a* の Q_y 蛍光領域 (660 nm より長波長) の立ち上がりより Chl *a* Q_y 帯への内部転換、520-640nm 付近の減衰よりフコキサンチンの ¹(n, π*)→S₁ 内部転換のシグナルが得られたと考えられる。165 fs という寿命値は、ケトカロテノイドの一種であるシフォナキサンチンの ¹(n, π*)→S₁ 内部転換の時定数 (180-200 fs) と大きな違いはなく [2], フコキサンチンにおいても ¹(n, π*) から Chl *a* へのエネルギー移動効率が極めてひくいことが予想される。930 fs 成分のスペクトルは、Chl *c* 蛍光領域 (630-650 nm 付近) の減衰と Chl *a* 蛍光領域の立ち上がりが見られるため、Chl *c* から Chl *a* へのエネルギー移動は 285 K において 930 fs で起こっていると考えられる。10 ps 以上の時定数成分のスペクトルは、10 ps における時間分解蛍光スペクトルと一致し、Chl *a* からの蛍光スペクトルを反映している。

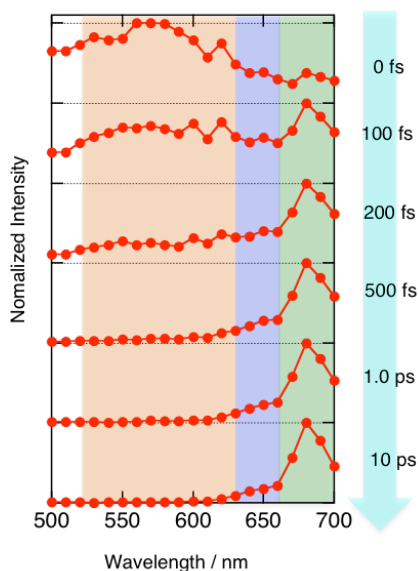


図 2a. 時間分解蛍光スペクトル

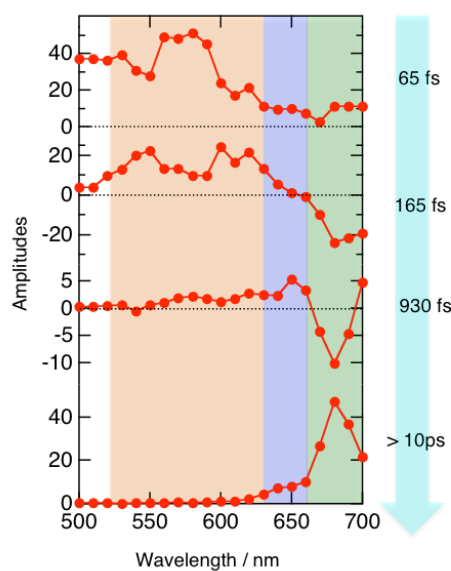


図 2b. Fluorescence Decay-Associated Spectra

【参考文献】

[1] M. Eppard, E. Rhiel, *Mol. Gen. Genet.* 260 (1998) 335.

[2] S. Akimoto, M. Yokono, M. Higuchi, T. Tomo, S. Takaichi, A. Murakami, M. Mimuro, *Photochem.*

Photobiol. Sci. 7 (2008) 1206.