

1F10

フェムト秒からマイクロ秒領域における光合成光保護過程の観測

(熊本大・パルス研¹、関学大・理工²、大阪市大・理³)

小澄大輔¹、堀部智子²、杉崎満³、橋本秀樹²

Photosynthetic photo-protection processes in the time-region from femtosecond to microsecond

(¹Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto Univ., ²Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin Univ., Graduate School of Science, ³Osaka City Univ.)

Daisuke Kosumi¹, Tomoko Horibe², Mitsuru Sugisaki³, Hideki Hashimoto²

【序論】 植物、藻類、細菌類の光合成ではアンテナ系が光を吸収し、そのエネルギーを反応中心で電気化学エネルギーに変換する。反応中心における機能・構造は、植物、藻類、細菌類等にかかわらずおおよそ保存しているのに対し、アンテナ系は生息環境に依存し多様性に富んでいる[1]。例えば紅色光合成細菌の周辺アンテナ LH2 では、光合成色素であるカロテノイド (Car) とバクテリオクロロフィル (BChl) 分子が周辺たんぱく質によりリング会合体を形成する (図 1(A))。アンテナ系は、効率的な光捕集・エネルギー伝達を行う一方で、過剰な光から生体系を保護する。光合成系では余剰エネルギーにより、酸素との反応性が高い三重項状態 BChl が発生する。三重項酸素と三重項 BChl 間のエネルギー伝達により、生体に有害な一重項酸素の生成されるため、三重項 BChl の除去あるいはその生成阻害により、一重項酸素の生成を阻害している。このような光合成系における光保護過程は、フェムト秒～サブミリ秒といった広範囲の時間領域で起こるため、その全容解明にはこのような広い時間領域を網羅可能な時間分解分光手法が必要となる。従来用いられていたポンプ・プローブ分光では、フェムト秒パルスを使用する場合、高い時間分解能は得られるものの測定範囲は数ナノ秒程度に限定されている。ナノ秒パルスを使用する場合には、ミリ秒以上の広範囲測定が可能であるものの、時間分解能は数十～百ナノ秒に制限される。そのため、数ナノ秒～百ナノ秒の時間領域が光合成過程におけるミッシングゾーンとなっている。本研究では、フェムト秒～マイクロ秒領域をカバー可能なポンプ・プローブ分光を用いて紅色細菌由来光合成アンテナ LH2 における光保護過程の解明を行った。

【実験】 時間分解分光測定において、フェムト秒～ピコ秒領域では従来のポンプ・プローブ分光手法を用いた[2]。サブナノ秒～サブミリ秒領域では、フェムト秒ポンプパルスとサブナノ秒プローブパルスの遅延時間を電氣的に制御し、プローブ光を高速ダイオードアレイで検出することで、高い時間分解能と高感度検出を実現している

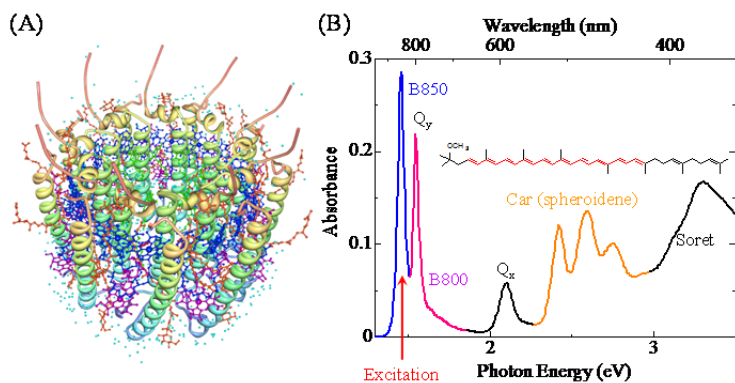


図 1 (A)紅色細菌由来光合成アンテナ LH2。(B) LH2 の定常吸収スペクトル。

[3,4]。LH2 は、紅色細菌 *Rhodospirillum rubrum* 2.4.1 から単離・精製を行った後、界面活性剤を混入した 20mM tris HCL バッファーに分散させた。図 1(B)は、単離された LH2 の定常吸収スペクトルを示す。500 nm 付近の吸収は Car (spheroidene) に由来する。800 nm 近辺の吸収は BChl の最低励起一重項状態 Q_y に帰属され、

LH2 中の 2 つのリング会合体 B800, B850 に由来する。時間分解分光測定では B850 帯を励起し、その後のダイナミクスを観測した。

【結果と考察】 図 2(A)に LH2 の B850 帯を励起後のサブナノ秒～マイクロ秒領域における光誘起吸収スペクトルの時間変化を示す。光励起直後に B850 に由来する褪色及び過渡吸収信号が 850 nm 付近に観測された。これらの信号は時間の経過とともに減少し、それに伴い 530 nm の過渡吸収及び Car の褪色信号が現れた。この 530 nm の信号は、Car の励起三重項状態 T_1 の過渡吸収信号であることが報告されており[5]、この結果は BChl から Car への三重項状態間エネルギー移動であることを示している。図 2(B)に BChl の褪色信号、Car の褪色及び T_1 過渡吸収信号の時間変化を示す。BChl の減衰には、2 つの指数関数成分が含まれ、それぞれ 1.2 ns (92%)と 16.7 ns (8%)であった。一方、Car 由来の信号は、16.7 ns で立ち上がり、5.5 μ s で減衰した。この結果から、B850 の Q_y 状態を光励起後 1.2 ns で BChl T_1 への項間交差が起こり、その後 16.7 ns で Car の T_1 への励起三重項状態間エネルギー移動が起こると考えられる。BChl の T_1 寿命は数十マイクロ秒以上であることから、LH2 における BChl-Car 間の三重項エネルギー移動効率は 100%に達している。一方、BChl の時間依存性に含まれる 2 つの指数関数の成分比から、BChl 分子の三重項生成率は 10%以下であり、これまで報告されている値 (30%)を大きく下回ることが示された。この違いについて検証するため、フェムト秒ポンプ・プローブ分光を用いて観測した B850 帯の褪色信号の時間依存性を図(3)に示す。時間依存性には、0.6 ps (56%)と 1.2 ns (44%)の二成分が含まれ、速い成分は B850 リング内に多励起状態が生成されたことによる対消滅過程であることが知られている[6]。この過程は励起光強度に依存することが知られているが、本研究の励起光条件 (20 nJ/pulse)では、B850 に生成された励起状態のうち 56%が対消滅過程により失活していることが示された。このように LH2 では様々な機構により、過剰な光から生体を保護していることが明らかになった。

参考文献

- [1] T. Polívka, H.A. Frank, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1125.
- [2] D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Inuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H.A. Frank, H. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 95.
- [3] A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto, Y. Teki, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 6715.
- [4] D. Kosumi, T. Horibe, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 951.
- [5] T.G. Monger, R.J. Cogdell, W.W. Parson, *Biochim. Biophys. Acta* 449 (1976) 136.
- [6] G. Trinkunas, J. Herek, T. Polívka, V. Sundström, T. Pullerits, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4167.

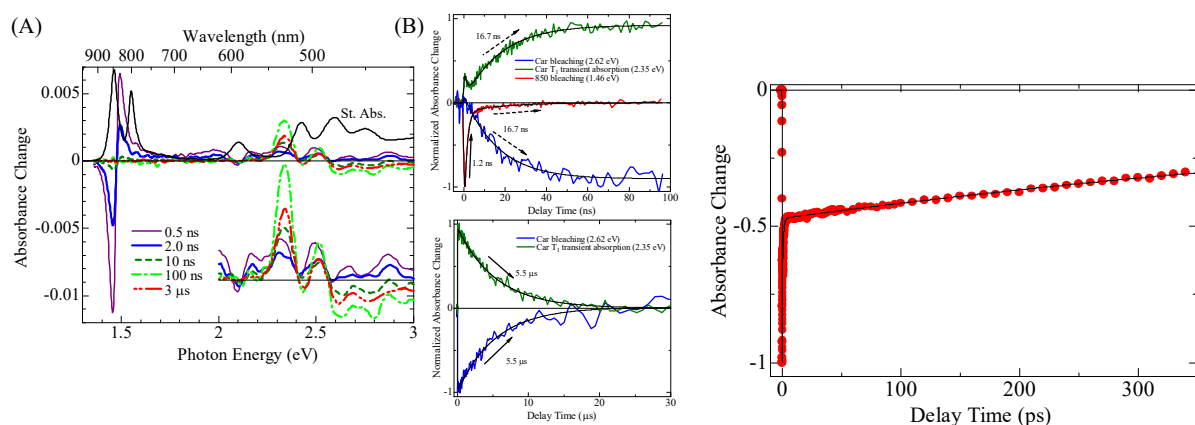


図 2 (A)サブナノ秒ポンプ・プローブ分光における B850 帯を励起後の光誘起吸収スペクトル及び、(B)その時間変化。図 3 フェムト秒ポンプ・プローブ分光で観測した B850 帯褪色信号の時間変化。