

Acaryochloris marina の光化学系 1 における

初期光化学過程の励起波長依存性

(¹京大理&北陸先端科技院材料、²名大理院、物理、³帝京大、薬)

○熊崎茂一^{1,*}、伊藤繁²、池上勇³ * kumazaki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

〔序〕酸素発生型光合成を担う光合成反応中心（植物やシアノバクテリア）では、「クロロフィル *a* (Chl*a*) またはその構造異性体のみが電子伝達分子として機能できる」という長年の定説があった。しかし、シアノバクテリアに類似した原核生物である *Acaryochloris marina* (*A. marina*) では[1]、Chl*d* がアンテナ色素および、電子伝達色素として使われていることが最近発見された[2]。

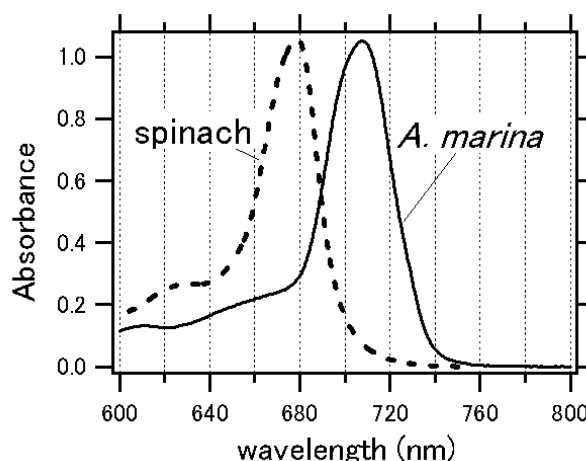
Chl*d* は有機溶媒中とたんぱく質内において、Chl*a* より約 30 nm 長波長に Q_y 帯の吸収極大を示すので(図 1)、Chl*d* 型反応中心は Chl*a* 型より低エネルギーの光子を利用するが、Chl*a* 型反応中心と同等の機能を果たす。我々は特に光化学系 1 反応中心 (PSI) の電荷分離過程を、Spinach (Chl*a* 型) と *A. marina* (Chl*d* 型) の間で比較して、Chl*d* 型 PSI の初期過程の特徴を初めて明らかにした[3]。今回は特に、文献 [3] の電子移動に関する結論をより強固に確認するために励起波長依存性を調べて、励起エネルギー移動ダイナミクスの理解を試みた。

〔実験内容〕

A. marina と Spinach の光化学系 1 (PSI) についてフェムト秒光パルスを用いた過渡吸収スペクトルを測定した。PSI は界面活性剤により水溶液中に可溶化し (50mM Tris buffer, 50mM NaCl, 0.01 % Triton X-100)、測定直前まで 77 K で保存した。測定直前に緩衝溶液 (20mM phosphate buffer, 50 mM NaCl) で適度に希釈し Q_y バンドの吸収極大波長で 2.5mm (過渡吸収測定セルの光学長) あたりの吸光度を 0.8 から 1 程度に調節した。Spinach PSI の場合の励起波長は 630nm または 700nm、*A. marina* PSI の場合の励起波長は 630nm または 730nm に選んだ。

電子移動によって起こる吸収変化と励起エネルギー移動によって起こる吸収変化を見分けるために、過渡吸収信号が電子供与体クロロフィルの酸化還元状態に依存する様子を調べた。すなわち、Spinach PSI の場合、電子供与体クロロフィル P700 が基底状態で酸化型 (1mM potassium ferricyanide) のものと還元型 (10 mM sodium

図 1 光化学系 1 の吸収スペクトル



ascorbate, 30 μ M phenazine ethosulfate)のものを比較した。*A. marina* PSI の場合、電子供与体クロロフィル P740 が基底状態で酸化型(酸化還元剤無添加)のものと還元型(10 mM sodium ascorbate, 30 μ M phenazine ethosulfate)のものを比較した。

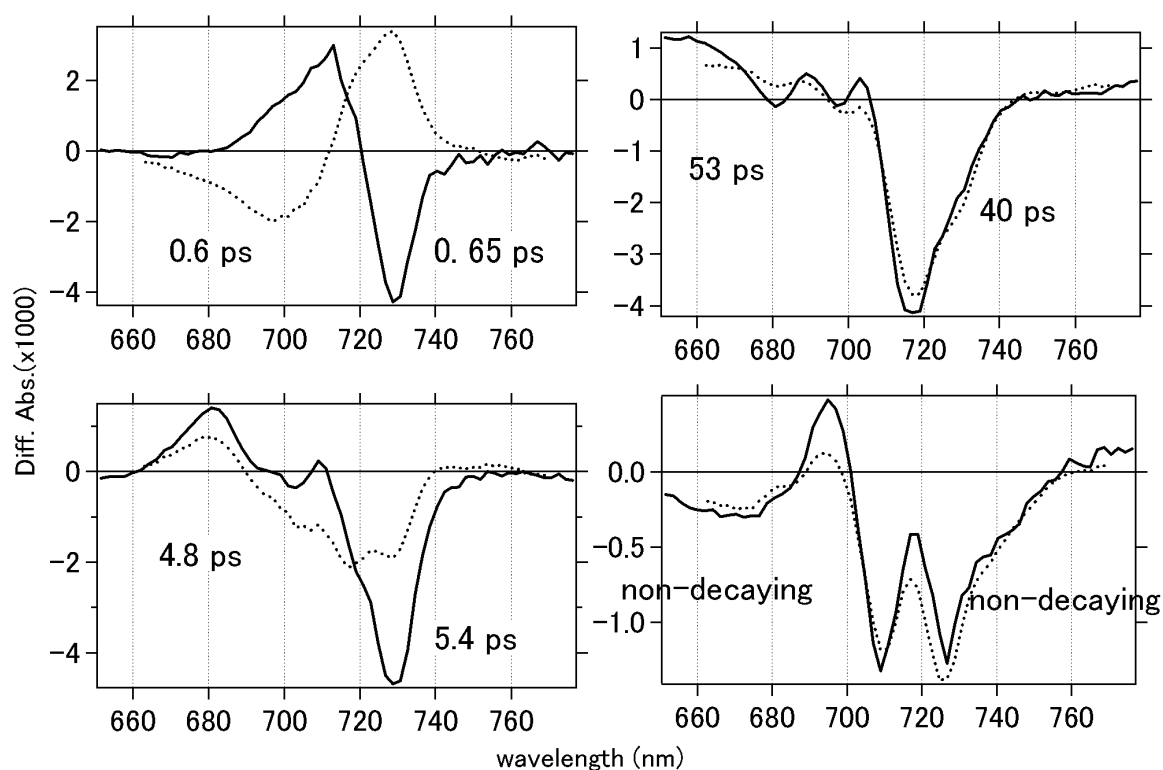


図2 P740還元型 *A.marina* PSIの過渡吸収スペクトルに対してグローバル曲線解析を行い得られた減衰随伴スペクトル (Decay-associated spectra)。点線は630nm励起、実線は730nm励起。

【結果と考察】 全ての場合において、過渡吸収変化は3つの指数関数の和で必要十分に説明された(図2)。サブピコ秒の成分と約5ピコ秒の成分が強い励起波長依存性を示したので、電子励起エネルギーは約5ピコかけてほとんどすべてのクロロフィル分子に分配されると考えられる。励起波長にかかわらず、P740還元型サンプルとP740酸化型サンプルの差には電子キャリアクロロフィルの吸収変化が見られた。*A. marina* PSIではP740以外の電子キャリアクロロフィルの吸収変化が680nmで検出できた。この680nmの褪色の出現はP740の褪色よりも早いという点は励起波長に依存しなかった。680nmに吸収変化を示す分子の実体を説明するモデルを提案する。

【文献】 [1] Miyashita, H., Adachi, K., Kurano, N., Ikemoto, H., Chihara, M. and Miyachi, S. (1996) *Nature* 383, 402.
 [2] Hu Q., Miyashita H., Iwasaki I., Kurano N., Miyachi S., Iwaki M. and Itoh S. (1998) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95, 13319-13323.
 [3] S. Kumazaki., K. Abiko, I. Ikegami, M. Iwaki, S. Itoh *FEBS Letters*, 530 (2002) 153 - 157.