

配信先：大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会

2025 年 10 月 22 日

大阪公立大学

大阪大学

光合成色素シフォネインの役割を解明

～今後の光合成アンテナを最適化する色素の分子設計に貢献～

<ポイント>

◇EPR 分光法^{※1}を用い、ミルの三重項励起状態^{※2}を解析。

◇シフォネインは、クロロフィル *a* の余分な励起エネルギーを受け取り、効率よく放出することで、エネルギーの過剰を防ぐ仕組みを持つことが明らかに。

<概要>

光合成生物が太陽光を効率よく化学反応に使う仕組みを解明するためには、類似のタンパク質で色素の構造や配置のみが異なる光合成アンテナについて、精密構造と光応答の実験データを蓄積することが極めて重要です。

大阪公立大学人工光合成研究センターの藤井 律子准教授と大阪大学蛋白質研究所の関 莊一郎特任研究員（常勤）、イタリア パドバ大学の Alessandro Agostini テニユアトラック博士研究員らの研究グループは、EPR 分光法を用い、ホウレンソウと海藻ミルの光合成アンテナを解析。ホウレンソウではクロロフィルの三重項励起状態が微弱ながら観測されるのに対し、ミルでは観測されず、カロテノイドによる消光効率が極めて高いことが示されました。また、T-S 法^{※3}の併用により、クロロフィル *a* の励起状態からカロテノイドの三重項状態へのエネルギー移動が明確に関連づけられました。三重項エネルギー移動は色素間の配置に敏感であり、クライオ電子顕微鏡法^{※4}による構造解析と DFT（密度汎関数法）^{※5}法によるシミュレーションの結果、消光^{※6}はシフォネインによって高効率に行われていることが判明しました。今後、消光効率を上げるカロテノイドの分子構造の特徴がより明らかになり、最終的には光合成アンテナを最適化する色素の分子設計が可能になると期待されます。

本研究成果は、2025 年 10 月 15 日に国際学術誌「Cell Reports Physical Science」に掲載されました。

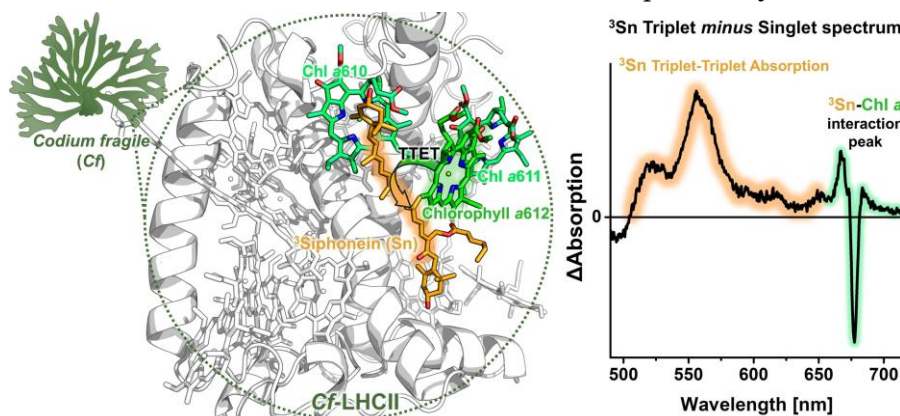


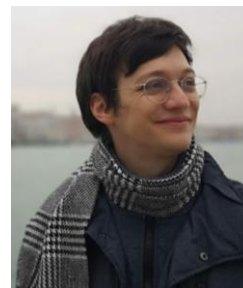
図1 左) 海藻ミル（海松、*Codium fragile*）の光合成アンテナ（CfLHCII）の構造。L1 サイトでは、密集しているクロロフィル（Chl a610～a612、緑色）の近くにシフォネイン（Sn、橙色）が結合している。右) 1.8 K の極低温で測定したマイクロ波誘起三重項-一重項差（T-S）スペクトル。シフォネインの三重項励起状態がクロロフィルの一重項励起状態から生じていることを直接示している。

2022年に海藻ミルのLHCIIの高分解能構造の論文を発表した直後にAgostiniさんから熱いメッセージを受けたのが研究を始めたきっかけです。太陽光を利用する仕組みは、色素同士のエネルギーのやり取りにかかっており、精密な構造と精密な光応答の検出、そしてこれらを結びつける量子化学計算が合わさって初めて明らかになります。今回、価値観を共有する良いチームを作ることができ、研究に国境がないことを実感しました。



藤井 律子准教授

私たちのCfLHCIIに関する研究は、構造解析、分光学、理論の専門知識を組み合わせることで、多くの新しい発見につながりました。あまり知られていない種類の生物の光合成は、まだ解明されていないことがたくさんあります。今回の研究では、光合成緑藻が持つアンテナ構造に、非常に優れた光の保護機能があることが明らかになりました。

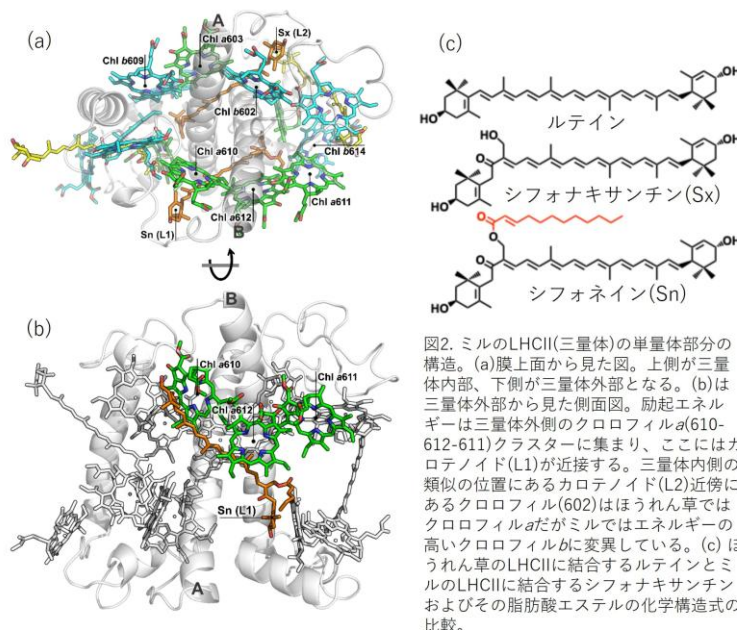


Dr. Alessandro Agostini

<研究の背景>

光合成生物が太陽光を効率よく化学反応に使う仕組みは、陸上植物の光合成アンテナLHCIIのX線結晶構造解析が2004年に科学雑誌Natureに発表されて以来^[1]、実験と理論の両面から理解が進んできています。しかし、現在の理論を検証し、完全に解明するには、類似のタンパク質で色素の構造や配置のみが異なる光合成アンテナについて、精密構造と光応答の実験データを蓄積することが極めて重要と考えています。そこで本研究グループは、陸上植物と同系列の光合成装置を持ち、独特の色素を持つ海洋性の光合成緑藻に注目しています。

海の中では太陽光のうち相対的に緑色の光の割合が多くなります。そこに暮らす海藻であるミル（学名 *Codium fragile*）は、陸上植物と同じ緑色植物でありながら、緑色の光を光合成に利用できる集光アンテナLHCIIを持ちます。緑色植物のLHCIIはクロロフィルとカロテノイドという2種類の色素が結合した膜タンパク質で、本研究グループがミルのLHCII（CfLHCII）の構造をクライオ電子顕微鏡法による高分解能構造解析で明らかにした^[2]ところによると、ミルでは、カロテノイド色素がルテインからシフォナキサンチンとシフォネインに、クロロフィル色素の一部がクロロフィルaからクロロフィルbに入れ替わっていました（図2）。



集光アンテナは、必要なエネルギーを反応中心に供給するだけでなく、過剰なエネルギーを速やかに散逸（消光）し、生体システムを保護するという役割も併せ持ちます。このような色素間のエネルギーの授受のメカニズムを解明するには、色素同士の相対的な位置関係の情報が必要不可欠です。

<研究の内容>

光合成アンテナLHCIIには、単量体あたりクロロフィル分子が14個、カロテノイド分子が4個と極めて多数の色素が狭い空間内にひしめき合っています。これが光励起されると多数の励起状態が同

時に発生します。最初は一重項励起状態(S_1)が生じ、色素間で最もエネルギーの低いクロロフィル *a* (図2の *a*610-*a*612-*a*611 集合体) に集まってきます。そこから項間交差で三重項励起状態が生じます。この生体に有害なクロロフィル *a* の三重項励起状態を消光するのがカロテノイドです(図3)。これをいかに早く(効率よく)失活させるかが消光機構の要となります。そこで、三重項励起状態だけを特異的に検出する EPR 分光は最適かつ直接的な検出法です。EPR のシグナルは微弱なため、低温で計測することで熱雑音を排除し、さらに我々はロックインアンプ法を用いて同期シグナルだけを積算することにより、極めて高感度で検出できる装置を開発してきました。

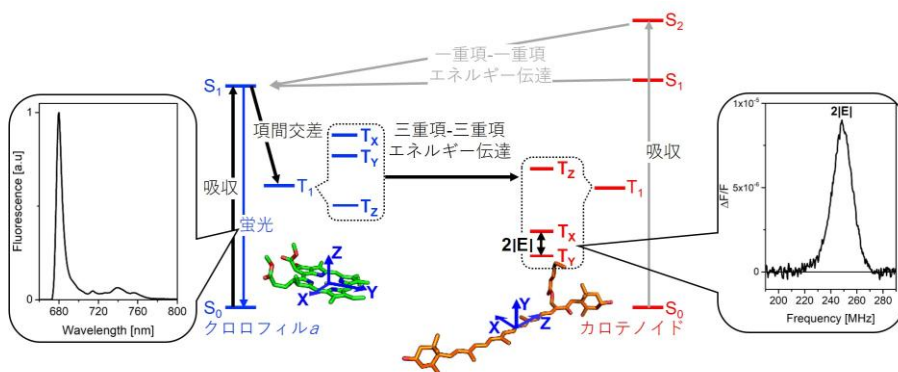


図3. LHCII内の色素の励起状態の相関図(ヤブロンスキー図)。クロロフィルの直接吸収やカロテノイドからのエネルギー移動で生じたクロロフィルの励起状態(S_1)は、蛍光で失活するが、一部は項間交差で T_1 を生じる。生体に有害なクロロフィルの T_1 はカロテノイドの T_1 にエネルギーを渡す。クロロフィルの S_1 は蛍光スペクトルで、カロテノイドの T_1 はEPR信号でそれぞれ特異的に検出できる。

この装置を用いて時間分解EPRを計測すると、ホウレンソウでは、微弱なクロロフィルの三重項励起状態が観測されるのに対して、ミルでは全く観測されないことを明らかにしました。つまり、カロテノイドによる消光の効率が極めて高く、クロロフィルの三重項状態を完全に消去したということです(図4)。この「クロロフィル *a* の励起状態からカロテノイドの三重項状態ができていくこと」は、T-S 法を組み合わせることにより、明確に関連づけられました(図1右)。ミルの集光アンテナの中で、このエネルギー移動が可能なくらいクロロフィルが近くにあるカロテノイドは、L1 サイトのシフォネインと L2 サイトのシフォナキサンチンです。この2か所は微妙にクロロフィルとカロテノイドの位置関係が異なるので、エネルギー伝達効率も異なるはずです。そこで、クライオ電顕法で得られた精密構造に基づいて、DFT 法(密度汎関数法)によるシミュレーションを行なった結果、この極めて高効率の消光が L1 サイトにあるシフォネインによることが明らかになりました。

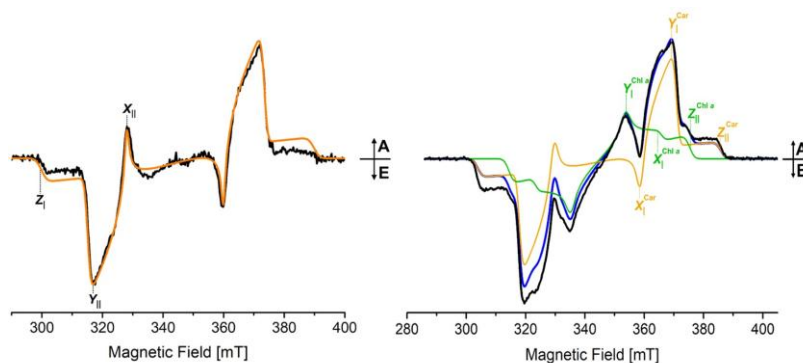


図4. 低温(80K)における励起700ナノ秒後の時間分解EPRスペクトル(黒線)。ミル(a)、ほうれん草(b)から調製したLHCIIを比較し、(b)にはクロロフィル(緑)カロテノイド(橙)のEPRスペクトルのシミュレーションも示した。ミルの場合は完全にクロロフィルがなくなり、カロテノイドのみになっていることがわかる。

<期待される効果・今後の展開>

太陽光を集めて光化学反応を起こし、物質生産につなげる光合成の仕組みの中で、最初の集光の部分は代替技術がまだ得られていません。光合成生物が持つ集光機構の解明は、火傷するような大きなエネルギーを持つ特別な光ではなく、生活光レベルの光をエネルギー生産に用いるための技術の核となる理論を作るために重要になってくると考えています。今回の結果は、海洋の光合成生物が持つ特殊なカロテノイドが、海洋で得られる青緑色の光を集光する役割だけでなく、消光効率をも上げて生体保護機能を向上する役割を担うことを明確に示しました。しかしながら現在のところはこの一例だけなので、今後事例を増やしていくことにより、消光効率を上げるカロテノイドの分子構造の特徴がより明らかになり、最終的には光合成アンテナを最適化する色素の分子設計が可能となると期待できます。

<資金情報>

本研究は、2022 年度大阪公立大学 RESPECT 研究助成、科研費基盤研究 C (23K05721)、科研費学術変革公募研究 (光合成ユビキティ) (24H02091) の支援を受けて実施しました。あわせて、イタリア大学・研究省 (MUR) による国家復興・強靱化計画 (NRRP/PNRR) に基づく欧州連合「NextGenerationEU」資金 (プロジェクト番号: 20224HJWMH、CUP: B53D23015880006/C53D23004620006)、PRIN 2022 (2022H8LE9P)、パドバ大学 P-DiSC 2025、Chemical Complexity C² プロジェクトの支援も受けました。

<用語解説>

- ※1 EPR 分光法: (Electron Paramagnetic Resonance, 電子常磁性共鳴法)。ESR とも呼ぶ。磁場中に置かれた不対電子がマイクロ波を吸収して励起する原理を利用し、ラジカルの種類や量を測定する手法。一重項状態には応答しないため、三重項状態だけを特異的に検出できるが、信号は基本微弱で、熱雑音を排除するため通常低温で行われる。今回は特に 1.8 K という極低温での計測も行った。
- ※2 三重項励起状態: 電子がペアを作らずに、同じ向きのスピンの別々の軌道にいる、通常より高いエネルギーの状態のこと。
- ※3 T-S 法: 三重項状態と一重項状態の吸収差を示すスペクトルを取り出すことにより、特定の三重項状態の光学的性質を高感度に、また明確に分離する観測方法。
- ※4 クライオ電子顕微鏡法: タンパク質等の立体構造を同定する手法。極低温で凍結させたサンプルの電子顕微鏡画像を取得し、その重ね合わせから立体構造を決定できる。
- ※5 DFT 法 (密度汎関数法): 量子力学に基づいた計算方法で、分子や原子の中で電子がどう分布しているかを計算し、エネルギーや構造を予測する方法。今回は、構造に基づいて EPR のシグナルを予測、シミュレーションすることにより、どの構造でこのシグナルが得られたかを同定するのに用いた。
- ※6 消光: 光として放出されるはずのエネルギーを熱などに変えて安全に逃す仕組み。これにより、過剰なエネルギーによる損傷から生体が守られる。

<参考文献>

- [1] ホウレンソウの LHCII について初めて色素がはっきりわかる分解能で構造を明らかにした論文でこれまでに 1500 以上の被引用数を持つ。(Liu et al., *Nature* 428:287–292, 2004)
 - [2] 緑藻の LHCII について初めて色素がはっきりわかる分解能で構造を明らかにした本研究グループの論文。(Seki et al., *BBA Advances*, 2:100064, 2022)
- 本学プレスリリース https://www.omu.ac.jp/info/research_news/entry-03405.html

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Cell Reports Physical Science

【論文名】 Siphonein enables an effective photoprotective triplet quenching mechanism in green algal light-harvesting complexes

【著者】 Alessandro Agostini*, Soichiro Seki, Andrea Calcinoni, Lopa Paul, Agostino Migliore*, Ritsuko Fujii*, Donatella Carbonera

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2025.102873>

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学人工光合成研究センター／
大学院理学研究科
藤井 律子 (ふじい りつこ)
TEL: 06-6605-3624
E-mail: ritsuko@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課 / 担当: 橋本
TEL: 06-6967-1834
E-mail: koho-list@ml.omu.ac.jp
大阪大学 蛋白質研究所 研究戦略推進室
TEL: 06-6879-8592
E-mail: uraoffice@protein.osaka-u.ac.jp