

## 第96回アブダクション研究会開催のご案内

### アブダクション研究会

世話人 福永 征夫

TEL & FAX 0774-65-5382

E-mail : [jrfd117@ybb.ne.jp](mailto:jrfd117@ybb.ne.jp)

事務局 岩下 幸功

TEL& FAX 042-35-3810

E-mail : [yiwashita@syncreatep](mailto:yiwashita@syncreatep)

第96回アブダクション研究会の開催について、下記の通りご案内を申し上げます。

### (1) 第95回アブダクション研究会のご報告をします。

2014・3・29(土)に開催致しました、前回の第95回アブダクション研究会では大河原 敏男 氏に『自然光合成のプロセスと量子生化学を学ぶ』のテーマで、解説発表をしていただきました。「光合成」というテーマの社会的かつ広域学的な重要性に鑑み、大河原敏男氏には2012年の5月に次ぐ再度の挑戦をしていただきましたが、長期にわたる情熱的な研鑽と探究のご努力に心から敬意を表し、感謝を申し上げます。

研究会・懇親会ともに盛況で、積極的に有意義な議論を展開していただきました出席者の皆様に深くお礼を申し上げます。

[1] われわれが地球規模の難題に対して、多元的・多面的で包括的な対処をするためには、第一義的に、人間のライフスタイルを合理的で多元的・多面的で包括的な省資源・省エネルギーの方向へ変えていかなければならないものと思われまます。

[2] 人間の営みの是正には、自然のルールとの不適合を減らさなければならないという側面と、自然のルールとの適合性を増やさなければならないという側面の、相補的な視座が必要不可欠だと考えられます。

[3] 植物などが行う光合成のプロセスを明らかにして、生態系の修復を図ったり、適正な農業生産を実現したり、さらには、将来の人工光合成につなげるという研究や実践活動こそは、自然のルールとの不適合を減らすための思考や行動と、適合性を増やすための思考や行動のいずれにも広く深い関連性を持つ、今後の人間の営みの本流として位置づけられるべきことに大方の異論はないものと思われまます。

[4] 近代の科学的な光合成研究は18世紀の後半のヨーロッパで端を発して営々と受け継がれていますが、特に20世紀における量子化学・生化学の発展とともに大きな飛躍と進展を果たして、21世紀のわれわれの時代に至っています。

「(20世紀後半の化学において)光合成に関わる研究は、化学の分野では重要な研究領域で、多くの有機化学者、物理化学者、生物学者を含む広い分野の研究者が参加して活発な研究が行われた学際的な分野である」(廣田襄「現代化学史」とされています。

そこでは、生体の代謝研究の表裏をなす「呼吸」と「光合成」の研究が、量子化学・生化学の発展を促し、それが「呼吸」と「光合成」の研究に進展をもたらしたという相互の作用があったのだと思われます。

[5] 光合成に関する知識の総体は、多次元の「広域的な知識」の典型的な例を示しています。「呼吸」と「光合成」という相補的な機能の知識が「代謝」という視点から、さらに一般化され、普遍化されて、「生体のホメオスタシス(恒常性)」という高次元の「領域的な知識」に進化して行くものと考えられます。

■われわれの今後における研鑽と探究のために資する糧とするために、『自然光合成のプロセスと量子生化学を学ぶ』と題する次の八部から構成される資料を編集して、この案内状の最後部に掲載しました。なお、1~8のタイトルは世話人がセットしたものです。

1. 光合成の研究史におけるエポックをたどる —— 雑誌「Newton」(2008年4号・ニュートンプレス)の記事から必要な要点を抜粋して引用させていただきました。
2. 光合成研究を導いた20世紀前半の生化学 —— 廣田襄「現代化学史」(2013・京都大学学術出版会)の記述から必要な要点を抜粋して引用させていただきました。
3. 光合成研究を導いた20世紀後半の生化学 —— 廣田襄「現代化学史」(2013・京都大学学術出版会)の記述から必要な要点を抜粋して引用させていただきました。
4. 光合成の量子化学 —— 「光合成の科学」東京大学光合成教育研究会編(2007・東京大学出版会)の記述から必要な要点を抜粋して引用させていただきました。
5. エネルギー変換 —— 園池公毅「光合成とはなにか」(2008・講談社ブルーバックス)の記述から必要な要点を抜粋して引用させていただきました。
6. 二酸化炭素の固定 —— 園池公毅「光合成とはなにか」(2008・講談社ブルーバックス)の記述から必要な要点を抜粋して引用させていただきました。
7. 呼 吸 —— 参考資料として2012年5月のレポートの一部を再録します。出典はHPを検索して当時のレポート本文を参照してください。
8. 光 合 成 —— 参考資料として2012年5月のレポートの一部を再録します。出典はHPを検索して当時のレポート本文を参照してください。

■皆様には、広域学の研究と研鑽のために、広域的な知識の多元的・多面的で包括的な研鑽と探究に、実りの多い成果を挙げられますようご期待を申し上げます。

■そのため皆様には、記述の各部分を相互に参照し、相互につき合わせ、相互に補完し合

いながら、積極果敢に、何度も繰り返して読み取る実行力を発揮してくださることに、心より期待しています。

\*\*\*\*\*

(2) 各界、各分野の皆様の積極的なご参加をお願いします。

既存の領域的な知識をベースにして、新たな領域的な知識を探索し、それらを広域的な知識に組み換えて、より高次の領域的な知識を仮説形式的に創造することを目標に、アブダクション研究の飛躍を期して参りますので、各界、各分野の皆様の積極的なご参加をお願いします。

(3) アブダクション研究会は、知識の広域化と高次化を目指し進化を続けて参ります。

1996年に設立されたアブダクション研究会は、地球規模の難題に真正面から対処するために、知識の広域化と高次化を目指し、いつまでも、真摯に、勇気を持って、粘り強く、積極的に、可能性を追求し、多様な探究を積み重ねて、一步一步進化を続けて参ります。

(4) 発表をしてみたいテーマのご希望があれば、世話人宛に、積極的にお申し出下さい。

皆様には、今後、ぜひとも発表をしてみたいテーマのご希望があれば、世話人宛に積極的にお申し出をいただきたく、お願いを申し上げます。お申し出は、通年的にいつでも、お受け入れを致します。上記の方向に沿うものなら、いかなる領域に属するいかなるテーマであっても、将来の可能性として、誠意を持って相談をさせていただき、実現に向けて調整を果たす所存であります。

記

◇ 日 時： 2014年5月31日(土) 13:00~17:00(本会)  
17:15~19:15(懇親会)

◇ 場 所： NEC 企業年金会館 1階中会議室 (中山氏のお名前で申し込み)

東京都 世田谷区 代沢5丁目33-12 電話:03-3413-011(代)

- \* 当日の連絡先（岩下幸功・携帯電話）070-5541-4742
- \* 小田急線／京王・井の頭線 下北沢駅 下車 徒歩約8分
- \* 会場の地図は、グループメールのブリーフケース内「下北沢 NEC 厚生年金基金会館 Map」に掲載。  
<http://groups.yahoo.co.jp/group/abduction/files/>

◇ テーマ：

『 21 世紀の多元的・多面的で包括的な  
 《ものづくり企業》の経営モデルを構成する(仮題) 』

—文化・経済・組織・技術からグローバルでローカルな企業システムを描像する—

山田 善教 氏

\*\*\*\*\*

◇プログラム：

- |                              |             |
|------------------------------|-------------|
| (1) 解説発表： [PART-1]           | 13:00~14:20 |
| <小休止>                        | 14:20~14:30 |
| (2) 解説発表： [PART-2]           | 14:30~15:50 |
| <小休止>                        | 15:50~16:00 |
| (3) 総合的な質疑応答：                | 16:00~16:55 |
| (4) 諸連絡：                     | 16:55~17:00 |
| (5) 懇親会：<皆様の積極的なご参加を期待しています> | 17:15~19:15 |

\*\*\*\*\*

## 第96回 アブダクション研究会（5/31）の出欠連絡

●5/26（月）までの返信にご協力下さい。ご連絡なしの当日出席も無論可ですが、会場や資料の準備の都合もありますので、できるだけ、ご協力くださるようお願いいたします。

FAX： 042-356-3810

E-mail： abduction-owner@yahogroups.jp

岩下 幸功 行

●5/31（土）の研究会に、未定ですが調整します。●懇親会に、未定ですが調整します。

出席	出席
欠席	欠席

ご署名 \_\_\_\_\_

☆ 出欠の連絡は、グループメールメニューの「投票」コーナーから行うこともできます。

<http://groups.yahoo.co.jp/group/abduction/polls>

---

\*次々回 2014年7月度の第97回アブダクション研究会は  
2014年7月26日（土）に、NEC 会館1F 中会議室で開催します。

\*2014年7月度は、次のテーマで輪読発表を行います。

＝宇宙科学と地球科学の歴史を学ぶ―矢島道子・和田純夫編 『はじめての地学・天文学史』を輪読して新たな領域の知見を研鑽する―（仮題）＝

■文献： 矢島道子・和田純夫編「はじめての地学・天文学史」（2004ベレ出版）

■解説発表の担当は、八尾 徹氏、花村 嘉英氏、大河原 敏男氏、の各氏と世話人の福永 征夫の陣容でまいります。分担のご連絡は5月の中旬までに行います。

\*大いにご期待をいただき、奮ってご参加ください。

\*\*\*\*\*

<定例アンケート調査>

もしご協力がいただければ、という趣旨であり、必須ではありません。  
皆様のメッセージ集として他の会員にも伝達しますので、情報の交流に積極的に参画下さい。

- (1) 今、アブダクションの研究・実践と関連のある事項で特に興味をもって取り組んでおられること。
- (2) 研究会の議論の場を通して INTERSECTIONAL なアイデアや知見の INCUBATION が進んでおり、例会で発表したいと思っておられること。
- (3) これまで（第1回～第95回）の研究発表やなされた議論（「議事録」を参照下さい）に関して、さらに改めて質疑や意見を表明したいと考えておられること
- (4) アブダクションの観点から、注目すべき人・研究グループ・著書（古今東西不問）。
- (5) 細分化された「知」の再構築を図るという視点から、注目すべき人・研究グループ・著書（古今東西不問）。
- (6) 貴方ご自身がお考えになられている「知」の定義とは？
- (7) その他のご意見、ご要望、連絡事項など。

特に他学会・研究会での発表内容や発表論文等についても是非お知らせ下さい。

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

\*\*\*\*\*

## 『 自然光合成のプロセスと量子生化学を学ぶ 』

### 1. 光合成の研究史におけるエポックをたどる

#### 【1】 【イギリスの化学者 ジョセフ・プリーストリー】

1772年、イギリスのプリーストリーは、植物は「きれいな空気」を出して空気を浄化していると考えた。

植物は光合成をしている。このことは、現代の私たちは当たり前のことのように思っていることだ。しかし、人類が光合成を知るまでには長い時間がかかった。

紀元前4世紀のギリシアで、哲学者アリストテレス（前 384～前 322）は考えた。「植物は、

なぜ水だけで大きく成長できるのだろうか？」。彼が出した答えはこうだ。「土は、植物のために完璧な養分を準備している」。

この説が否定されるまでには、なんと2000年近くの時間がかかった。真実への突破口を開いたのは、イギリスの化学者ジョセフ・プリーストリー（1733～1804）である。

18世紀のイギリスは産業革命の真っただ中だった。石炭を燃やす工場から出る煙が街の空気をよごしているのを見たプリーストリーは、空気を浄化する方法を探し求め、ついに答えをみつけた。それは「植物」だった。

容器の中にろうそくを置き、自然に火が消えるまで燃やす。このようにして容器の中に残る、ものを燃やす力を失った空気を、当時の人々は、“よごれた空気”だと考えた。その中にネズミを入れると、呼吸ができずに死んでしまう。一方、“きれいな空気”の中では、勢いよく火がつき、呼吸も可能だ。

プリーストリーは密閉された容器によごれた空気を満たし、その中にネズミと植物を入れた。するとネズミは、その中で生きつづけた。植物がきれいな空気を出したために、燃焼や呼吸が可能な空気にかわった。プリーストリーはそう考えたのである。

## 【2】 【オランダ生まれの医師 インゲンハウス】

1779年、医師インゲンハウスは、光が当たったときに「きれいな空気」が出ることを突き止めた。

プリーストリーの発見が世に広まると、人々はおどろき、その発見をたたえ、さらなる疑問を抱いた。

オランダ生まれの医師、ヤン・インゲンハウス（1730～1799）もその一人である。彼が興味をもったのは、水中の水草だ。水中に日光を当てると、気泡が出るのが知られていたのである。ただしそれまでは、“ふつうの空気”が出ているのだと考えられていた。

インゲンハウスは気泡を集め、その中にかすかに火のついた枝を入れた。すると、枝は勢いよく燃えた。燃焼が可能な“きれいな空気”である証拠だ。

気泡が出るには、ほんとうに日光が必要なのだろうか？ このことを確かめるために、インゲンハウスは日の当たらない暗い部屋に水草を置いて見たが、暗闇の中では気泡が出ることはなかった。

こうしてインゲンハウスは、植物が「きれいな空気」を出すには「光」が必要なことを発見したのである。

さらに彼は、もう一つ重大な発見をしている。きれいな空気と植物が入った容器を暗い場所に置いておくと、中で発生した空気が、燃焼のおきないよごれた空気にかわっていたのだ。インゲンハウスはこれを見て、「植物は日光のもとでは空気を浄化するが、暗闇の場合や夜には空気を汚染する」と考えた。

## 【3】 【スイスの植物学者 ジャン・ソシュール】

1804年、スイスの植物学者ソシュールは、空気中の二酸化炭素が植物には欠かせな

いことを突き止めた。

気体を調べる技術が進歩すると、植物が出すきれいな空気は「酸素」、空気をよごしていたのは「二酸化炭素」であることが知られるようになった。

インゲンハウスに次ぐ新たな発見をしたのは、スイスの博物学者ジャン・セネビエ（1742～1809）である。彼は、植物が酸素を出すのは、二酸化炭素がまわりにあるときだけであることを突き止めた。

ところがセネビエは、二酸化炭素は根から吸収される、と考えてしまった。はたして、何百年も生きる木を支えるほどの二酸化炭素が、土の中にあるのだろうか？

土が二酸化炭素を供給していないとすれば、水だけでも植物は育つはずだ。そう考えたのは、スイスの植物学者ニコラス・ド・ソシュール（1767～1845）である。ソシュールは、ガラス容器にしいた小石の上にソラマメを置き、水をあたえた。すると思ったとおり、土のない小石の上でもソラマメは育った。これによって、植物が空気中から二酸化炭素を吸いこんでいることが明らかになった。そしてさらに彼はこう考えた。「植物は、二酸化炭素がないと生きていけないのだろうか？」

そこでソシュールは、二つの大きなガラス球を用意し、それぞれを木の枝に取りつけた。そのうち一方の球には、二酸化炭素を吸収してしまう石灰を入れた。

実験をはじめて3週間後、石灰を入れた方の葉は落ちてしまった。しかし、もう片方の球では、2か月後でも葉をつけたままだった。二酸化炭素がないところでは、植物は生きることができなかったのである。

#### 【4】 【ドイツの植物生理学者 ユリウス・ザックス】

1862年、ドイツ人のザックスが注目した、細胞の中の「白い粒」の正体とは？

二酸化炭素がないと植物は枯れてしまう。では、二酸化炭素はどんなはたらきをしているのだろうか？

1830年頃になって顕微鏡の性能が上がると、細胞の中がくわしく調べられるようになった。これによって、植物の細胞には、動物の細胞にはない小器官があることがわかった。

「葉緑体」だ。緑色をした、小さな袋である。

当時の科学者の間では、植物細胞の中に興味深いものがみられることが知られていた。葉緑体の中に、しばしば「白い粒」があらわれたのだ。

白い粒は、植物が二酸化炭素を吸収することと何か関係があるかもしれない。そう考えたのは、ドイツの植物生理学者ユリウス・ザックス（1832～1897）である。

ザックスは、ヨウ素液を使って実験を行った。ヨウ素液はもともと茶色をしているが、デンプンと反応すると、その色が赤や青紫にかわることが知られていた。

ザックスはまず、葉に十分な光を当て、その葉をヨウ素液につけてみた。すると、光を当てた部分の葉の色が変わった。葉の中にはデンプンができていたのだ。

ザックスはこう考えた。「植物は日光に当たると、二酸化炭素を吸いこんで、葉緑体の中でデンプンをつくる」。つまり、植物は体の中でデンプンをつくり、それを糧として生きていることがわ



かったのである。

【5】 【アメリカの植物学者 チャールズ・バーネス】  
「光合成 (photosynthesis)」という言葉をつくったのは、アメリカの植物学者、チャールズ・バーネス (1858~1910) である。

バーネスは、1893 年に論文で、「クロロフィルをもつ細胞が、光を受けて、単純な二酸化炭素から複雑な炭素化合物を合成するこの過程を、光合成と名づけたい」と述べた。

【6】 【イギリスのフレデリック・ブラックマン】  
20 世紀になると、光合成の仕組みがさらにくわしく調べられるようになった。1905 年、イギリスのフレデリック・ブラックマン (1866~1947) が、光合成には、光が必要な「明反応」と、光がなくても進む「暗反応」があると考えた。

1905 年、イギリスのフレデリック・ブラックマン (1866~1947) が、光合成には、光が必要な「明反応」と、光がなくても進む「暗反応」があると考えた。「明反応」と「暗反応」という言葉は、現在は使われなくなっている。それぞれは、チラコイド膜でおきる反応と、ストロマでおきる反応に相当する。

【7】 【ドイツの化学者 リヒャルト・ヴィルシュテッター】  
21 世紀の光合成研究では、X 線を使った方法によって、タンパク質の構造が細かく観察できるようになった。1913 年、ドイツの化学者、リヒャルト・ヴィルシュテッター (1872~1942) が、クロロフィルの構造を解明した。

【8】 【ドイツの化学者 カール・ローマン】  
1929 年、ドイツの化学者、カール・ローマン (1898~1978) が、ATP を発見した。

【9】 【イギリスの生化学者 ロバート・ヒル】  
1938 年、イギリスの生化学者、ロバート・ヒル (1899~1991) が、細胞から取り出した葉緑体で、人工的に酸素を発生させた。

【10】 【アメリカの生化学者 メルビン・カルビン】  
1955 年、メルビン・カルビン (1911~1997) は、炭素の放射線同位体 ( $^{14}\text{C}$ ) を使うことで、新しい光合成研究の道をひらき、二酸化炭素からデンプンをつくる最初の過

程（カルビン・ベンソン回路）を発見した。

【11】 【アメリカの植物生理学者 ロバート・エマーソン】  
1957年、アメリカの植物生理学者、ロバート・エマーソン（1903～1959）は、明反応が二つに分けられることを発見した。

【12】 【アメリカの化学者 ルドルフ・マーカス】  
1960年ごろ、アメリカの化学者ルドルフ・マーカス（1923～）は、光合成での電子の移動を理論化した。

【13】 【イギリスの生化学者 ロバート・ヒルとデレク・ベンダー】  
1960年、イギリスの生化学者、ロバート・ヒルとデレク・ベンダーが、電子の移動をあらわす「Zスキーム」を発見した。これは、20世紀の光合成研究で最も重要な発見といわれる。

【14】 【イギリスの化学者 ピーター・ミッチェル】  
1961年、イギリスの化学者、ピーター・ミッチェル（1920～1992）は、ATPがつくられるしくみを明らかにした。

【15】 【アメリカの生化学者 ポール・ボイヤー】  
1978年、アメリカの生化学者、ポール・ボイヤー（1918～）が、ATP合成酵素を発見した。

【16】 【ドイツの生化学者 ミヒエル・ハートマット、化学者 ヨハン・ダイゼンホーファー、生化学者 ロバート・フーバー】  
1984年、ドイツの生化学者、ミヒエル・ハートマット（1948～）と化学者、ヨハン・ダイゼンホーファー（1943～）と生化学者ロバート・フーバー（1937～）が、光合成細菌の反応中心タンパク質の3次元構造を明らかにした。

\*\*\*\*\*

## 2. 光合成研究を導いた20世紀前半の生化学

## クロロフィル

植物の葉や花、血液の色素は 19 世紀から化学者の興味の対象であった。20 世紀最初の四半期におけるこの分野のリーダーはリヒャルト・ヴィルシュテッターであった。彼はチューリッヒのスイス連邦工科大学、ベルリンのカイザー・ヴィルヘルム研究所で生物色素や光合成、酵素の研究を行った。彼と共同研究者は 1906 年に葉緑素の色素クロロフィルが a と b の 2 種の成分から成り、その比は 3 : 1 であることを見出した。クロロフィル a の分子式は  $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$  で、b では O が 1 つ多く H が 2 つ少ないと決めた。彼はさらにその構造と性質を研究して、クロロフィルと血液色素の関係を見出した。

ヘモグロビンやクロロフィルの分解でピロールの置換体が生じることはすでにネンキが 1901 年に見出していたが、ヴィルシュテッターはこれらのピロール類を同定し、それからポルフィリン構造の再構築に向かった。

彼はさらにカロテンや花の色素アントシアニンなどの研究も行った。

## 酵素研究の発展

20 世紀前半の生化学研究の鍵となったのは酵素の研究であった。ブフナーによる無細胞アルコール発酵の発見から近代的な酵素化学がスタートした。1904 年にロンドン大学のアーサー・ハーデンとヤングは、イーストの搾汁を透析してタンパク質と非タンパク質の部分に分けて糖の発酵を試み、2 つの部分とも単独では発酵を起こさなかったが、両方を混ぜると発酵が起こったことを報告した。このことから透析された部分には酵素を補完する成分、“補酵素”あるいは“補欠分子族”が含まれることを見出した。この物質は熱に対して安定であった。ハーデンとヤングはこの物質をコチマーゼと名づけた。彼らはさらにリン酸カリをイーストの搾汁に加えると、発酵による  $CO_2$  の発生が著しく増加し、リン酸が糖と結合して固定されることを見出した。しかし、発酵過程はきわめて複雑であることが明らかになり、その全容が解明され酵素や補酵素の本質が明らかにされるまでには長い年月が必要であった。

ハーデンとヤングの研究をさらに進めたのはストックホルム大学のハンス・フォン・オイラー＝ケルピンであった。彼と共同研究者はコチマーゼの濃縮した試料を得てその化学的性質を調べ、コチマーゼは分子量 490 で、その性質はヌクレオチド（糖と塩基とリン酸の結合した化合物）のものに似ていることを明らかにした。

ハーデンとヤングの発見以来、補酵素や補欠分子族も多くの酵素反応の研究で見出されて同定された。補酵素とは、酵素が複合タンパク質であって、その補欠分子族がタンパク質部分から可逆的に解離して存在するとき、その非タンパク質部分をいう。この部分は低分子の化合物で、容易に透析される。補酵素として同定されたものには、ピリミジンやプリン化合物、リボースやデオキシリボースのような五単糖、リン酸化合物、ビタミン B の複合体などがあつた。

20 世紀に入る頃には、酵素はタンパク質であるという考えをフィッシャーやブフナーを初めとする多くの化学者がもつようになったが、それが確定するまでには時間がかかった。

1920 年代に高名な有機化学者のヴィルシュテッターは、酵素がタンパク質特有の呈色反応を示さないことから、タンパク質は酵素の担体にすぎず、コロイド状のタンパク質に未知の小分子である酵素が吸着していると主張した。当時は高名なヴィルシュテッターの考えに同調して酵素がタンパク質であることを疑う学者が多かった。1926 年にアメリカ、コーネル大学のジェイム

ズ・サムナーは9年間の忍耐強い研究の末に、尿素をCO<sub>2</sub>とアンモニアに分解する酵素ウレアーゼを豆粉から抽出し結晶として取り出すことに成功した。この結晶は高い酵素活性を示し、タンパク質の性質を示した。しかし、サムナーの試料は不純物を含み、酵素がタンパク質であるという考えは当時の支配的な考えに反したのですぐには受け入れられなかった。その後ロックフェラー研究所のジョン・ノースロップのグループが種々の酵素の結晶化に取り組んだ。1930年から1935年の間に、ノースロップ自身はペプシンの結晶化に成功し、彼の共同研究者はトリプシン、キモトリプシン、リボヌクレアーゼなどの酵素を次々に結晶化し、それらが全てタンパク質であることを示した。こうして、ヴィルシュテッターらの考えは誤りで、酵素がタンパク質であることが確立されていった。さらに1936年にはロックフェラー研究所のウェンデル・スタンリーがタバコモザイクウィルスのような植物性のウィルスを酵素と同様に結晶化して注目された。生物に似た振る舞いをするウィルスが結晶化されたことは驚くべき発見であった。

20世紀初めの物理化学的な反応速度論の研究の進展にともなって、酵素反応の速度を決める因子を理解しようとする試みも始まった。フィッシャーによる中間体としての酵素-基質の複合体の考えに基づいて酵素反応速度論が発展した。1913年にレオノール・ミカエリスとM.メンテンは、酵素(E)と基質(S)が、 $E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons E + P$  (生成物)の機構で複合体ESを経由して反応が進む場合、反応の初期速度( $V_0$ )は次式によって与えられることを示した。

$$V_0 = V_{\max} (S_0) / [K_m + (S_0)]$$

ここで( $S_0$ )は基質の初期濃度、 $K_m$ はミカエリス定数と呼ばれる経験的パラメータ、 $V_{\max}$ は酵素が基質で飽和したときの反応速度である。この式はその後多くの研究者により修正、拡張されたが、酵素反応論の基礎式として現在でもその重要性を失っていない。

酵素研究の実験法にも物理化学的な手法が導入されて威力を発揮した。酵素研究において圧力測定を最初に導入したのはイギリスのバークロフトであったが(1902年)、ドイツのヴァールブルクは改良した圧力計を用いて、微生物、動植物組織切片、酵素溶液などの呼吸、発酵の際に生じるガスの発生、吸収量を測定して大きな業績をあげた。彼の圧力計はヴァールブルグ圧力計とよばれて、1920年代から1940年代にかけて世界で広く用いられた。

ヴァールブルクはさらに分光法を酵素研究に取り入れて成果をあげた。彼は鉄を含む酵素が生体の酸化反応で重要な役割を演じることを明らかにしたが、それには特有の吸収帯をもつ酵素の吸収スペクトルや作用スペクトルを巧みに利用した。これらの研究法の発展で酵素の化学的性質の研究は大きく進展した。

1923年にヘヴェシーと共同研究者は、ラジウムD(<sup>210</sup>Pb)とトリウムB(<sup>203</sup>Pb)を用いて、生化学の研究に放射性同位体をトレーサーとして用いる手法を初めて導入した。その後、同位体をトレーサーとして用いることによって、複雑な物質がより簡単な物質から体内で合成される道筋や、代謝過程で存在する中間体の形成過程が明らかにされるようになったが、生化学の研究において最も重要な放射性核種は<sup>14</sup>Cと<sup>32</sup>Pで、これらが代謝研究に広く用いられて大きな成果が得られるようになったのは第二次大戦後のことであった。

## 生体内酸化・還元

生体内の酸化・還元の問題は、20世紀の初頭における生化学の中心課題の1つであった。1920年代には酸化・還元の電子論が進み、酸化は電子を失う過程、還元は電子を得る過程として統一的に理解されるようになった。多くの反応の酸化還元電位が測定され、これに応じて生体

内酸化を酸化還元電位に基づく電子の流れで理解しようとする試みが始まった。生体内酸化・還元系についても酸化・還元電位が測定されるようになった。また、生体内酸化の過程での電子伝達に参与する物質として、ヘム（注：ポルフィリンに2価の鉄イオンが配位した錯化合物）以外の物質も探索されるようになった。初期に考えられた物質としてはSH基をもつグルタチオンや、セント＝ジェルジが副腎皮質やオレンジから単離したアスコルビン酸（ビタミンC）があった。1920年代にはビタミンの研究が盛んになり、その化学構造が有機化学者により次々に明らかにされていったが、それは酵素によって触媒された生体酸化反応が電子伝達反応として理解され始めた時期でもあり、多くのビタミンが電子伝達系の構成要素であることが認識されるようになった。1930年代のヴァールブルグによる研究は、ヴィーラントのデヒドロゲナーゼやケイリンのシトクロムを含めて、生体内酸化を電子伝達の流れとして統一的に捉えるのに決定的な役割を果たした。

### 解糖機構の解明とクエン酸サイクル

グルコースを酵母で発酵させてエタノールとCO<sub>2</sub>に変換する解糖過程の解明は、多くの中間体や酵素の単離・同定を要する大変な作業で、20世紀前半における生化学研究の一大テーマであり、その解明には多くの研究者の貢献があった。20世紀の初めのハーデンとヤングによる2つの発見、1) アルコール発酵には無機リン酸が関与している、2) 発酵には酵母の無細胞抽出液のチマーゼとコチマーゼの2つの成分が必要である、がまずその出発点であった。

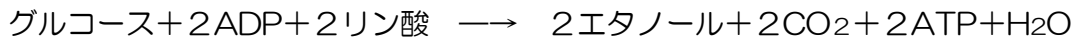
グルコースが分解して3つの炭素からなる分子が生じ、それがCO<sub>2</sub>とエタノールになることは19世紀の終わりには明らかになっていたが、1913年にノイベルクは最初に2つのメチルグリオキサルが生じ、その1つはグリセロールに還元され、1つは酸化されてピルビン酸となり、さらにアセトアルデヒドを経てエタノールになるという説を提案した。1918年にオットー・マイヤーホフは、ハーデンとヤングによって見出された補酵素が筋肉の組織にも存在することを見出し、それが筋肉中での解糖にも必要であることを後に見出した。こうしてアルコール発酵と筋肉中の解糖過程との類似性が明らかになった。1925年までにはピルビン酸が両方の過程での重要な中間体として認識された。

1906年にハーデンとヤングはグルコースがリン酸とエステル結合すると提案しこれを分離したが、このエステルがフルクトースー1,6-ニリン酸であることが1928年に明らかにされた。それ以後オーレは、グルコースがまずグルコースー6-リン酸を生成し、それがフルクトースー1,6-ニリン酸となり、分解して3炭素のグリセルアルデヒドのリン酸エステルとジヒドロキシアセトンのリン酸エステルを生じると提案した。1933年にエムデンはさらにこれらの生成物が3-リン酸グリセロールと3-リン酸グリセリン酸となり、後者がピルビン酸を生じると提案した。1934年にマイヤーホフとローマンは筋肉の抽出液でフルクトースー1,6-ニリン酸塩が3単糖のリン酸塩に分解されることを示した。しかし、解糖の過程でリン酸のエステル化がどのように起こり、それがどのような生化学的意味をもつかはまだ不明であった。

1929年にフィスケ、サバロウおよびローマンによって独立にアデノシン三リン酸（ATP）が筋肉や酵母で見出された。1931年にマイヤーホフとローマンは解糖の過程でATPが関与していることを明らかにした。解糖と発酵の過程におけるATPの役割については、パルナスらの研究によりATPは解糖の全過程に参与するのではなく、ある特定の過程に参与してリン酸基の移動に関わっているとされた。主としてマイヤーホフのグループの研究によって、これらの過程が

詳しく研究され、中間体の構造と反応に関与する酵素が同定された。それによりグルコースが ATP の作用で分解して3つの炭素の化合物のリン酸エステルとなり、それがピルビン酸、アセトアルデヒド、エタノールに分解する過程の道筋の全容がほぼ明らかになった。この過程はエムデン・マイヤーホフの経路として知られている。

ATP のリン酸どうしの結合は約 30 k J/mol のエネルギーを有し、ATP がアデノシン二リン酸 (ADP) に変化する際にはそのエネルギーが放出され、ADP が ATP に変化する際にはエネルギーが蓄えられることも明らかになった。グルコースの分解の全体のプロセスは、



と表される。ATP はあらゆる生物にとって高エネルギーの通貨のようなもので、エネルギー代謝の主要な役割を担うことが、フリッツ・リップパンとカルッカーによって指摘された。

1935 年頃までには解糖機構はかなり解明されたが、グルコースの酸化機構と細胞呼吸との間の関係はまだ不明であった。1935 年にハンガリー生まれの生化学者アルバート・セント＝ジェルジは、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、オキサロ酢酸の少量を、鳩の筋肉をすりつぶしたものに加えると、細胞呼吸が劇的に増加することを見出した。彼はこれらの酸が、コハク酸→フマル酸→リンゴ酸→オキサロ酢酸のように変化することを示した。マルチウスとクヌープはクエン酸が cis-アコニット酸を経てイソクエン酸に変わり、それが脱水素されて  $\alpha$ -ケトグルタル酸を生じることを示した。

$\alpha$ -ケトグルタル酸は酸化的な脱炭酸で  $\text{CO}_2$  とコハク酸に分解することが知られていたため、これでクエン酸からオキサロ酢酸に至る反応経路が示された。オキサロ酢酸からクエン酸が生じれば、クエン酸の触媒サイクルが完成する。1936 年にイギリス、シェフィールド大学のハンス・クレブスはピルビン酸とオキサロ酢酸から酵素的にクエン酸が生じることを発見し、これでクエン酸のサイクルが完成すると思った。サイクルの個々の酵素は実際に観測された呼吸の速さを説明するのに十分であった。こうして、ピルビン酸が酸化されて  $\text{CO}_2$  を生じるクエン酸サイクルが確立された。ピルビン酸からクエン酸が生じる過程の詳細は未解決の問題として残されたが、これは 1945 年にカプランとリップマンが補酵素 CoA を発見し、1951 年にセヴェロ・オチョアが、ピルビン酸がアセチル CoA を経てオキサロ酢酸と反応してクエン酸を生じることを示してこのサイクルの全てが明らかになった。このサイクルはクエン酸サイクルまたは TCA サイクルと呼ばれる。

動物ではグルコースはグリコーゲンとして肝臓や筋肉に蓄えられ、それが分解されて血液中のグルコースとなる。1930 年代にセントルイスのワシントン大学のカールおよびガーティ・コリ夫妻はグリコーゲンの合成と分解の経路のそれぞれの過程を、次の過程で必要な酵素の活性化を阻害する実験により解明した。彼らは ATP と酵素の存在下で、試験管中でグルコースからグルコース-6-リン酸、グルコース-1-リン酸を経てグリコーゲンを合成することに成功した。ATP は最初のステップでのリン酸の供与体で、最後のステップで ADP から生成された。

## 光合成

光合成は光により  $\text{CO}_2$  を糖に還元し、 $\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{O}_2$  に酸化するので、糖の酸化とは逆のプロセスである。20 世紀の初め頃までは、光合成色素に吸収された光が直接に  $\text{CO}_2$  を還元し、還元さ

れた CO<sub>2</sub>と水が反応して糖ができると考えられていた。この考えでは、光合成で生じる O<sub>2</sub>は水に由来する。しかしオランダ出身のアメリカの微生物学者ファン・ニールは嫌気性緑色硫黄細菌が H<sub>2</sub>S を用いて光合成を行って硫黄を生成することを示した。1931 年に彼は水素の供与体 H<sub>2</sub>A を用いて光合成を次式で一般化した。



植物の場合 H<sub>2</sub>A は水で、硫黄細菌の場合は H<sub>2</sub>S である。この式は、光合成は光エネルギーによって H<sub>2</sub>A が酸化される明反応と、生じた H で CO<sub>2</sub> を還元する暗反応の 2 段階反応で進むことを示している。

この説の正しさは 2 つの研究によって示された。1937 年に R. ヒルは単離したクロロプラストに CO<sub>2</sub> を与えず、キノンや Fe (CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> のような電子受容体の存在下で光照射し、O<sub>2</sub> が発生するとともに電子受容体が還元されることを観測した。これはヒル反応と呼ばれ、O<sub>2</sub> の発生には CO<sub>2</sub> が直接関与しないことが示された。1940 年代に入ると種々の放射性同位体がトレーサーとして化学の研究に使われるようになった。ルーベンとケイメンは 1941 年に <sup>18</sup>O でラベルした H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> を用いて光合成で発生する O<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O に由来することを証明した。

いかにして CO<sub>2</sub> が糖に変換されるかに関しては、CO<sub>2</sub> が最初フォルムアルデヒドに変化し、それが重合して 6 単糖になるという 19 世紀末のバイヤーの説以来あまり進歩がなかった。ルーベン、ケイメン、ハシドはクロレラ中の <sup>11</sup>C CO<sub>2</sub> を用いて、<sup>11</sup>C が暗反応で有機化合物に取り込まれることを確認したが、この同位体は半減期が 22 分と短く光合成の研究には不向きであった。1940 年に彼らは半減期 5600 年の <sup>14</sup>C の同位体を窒素の (n,p) 反応で見出したが、戦争のためにこれを用いる光合成の研究は進まなかった。戦後 <sup>14</sup>C をトレーサーとして用いる代謝研究が大きく発展し、カリフォルニア大学のカルビンのグループにより植物が CO<sub>2</sub> を糖に変換する経路が <sup>14</sup>C CO<sub>2</sub> を用いて解明された。

### 3. 光合成研究を導いた 20 世紀後半の生化学

#### X 線構造解析

解析法の進歩、検出器の感度の向上、データ解析におけるコンピュータの利用などの技術的な進歩により、簡単な分子や結晶の X 線構造解析は次第に容易になっていった。回折パターンから構造を決定するには回折された X 線の強度と位相についての情報が必要であるが、位相の決定は困難な問題であった。しかし、この問題は 1950 年代から直接法、多波長異常分散法、重原子導入法などの工夫によって解決されるようになった。ハーバート・ハウプトマンとジェローム・カールは散乱された X 線の強度分布から数学的な方法を用いて散乱 X 線の位相を決定する直接法を確立し、これにより比較的簡単な分子の X 線構造解析は自動的に行えるようになった。

複雑な分子の構造解析では、多数の回折点から得られるデータの解析は戦後になってもまだきわめて困難な課題であったが、コンピュータの性能の向上にともなって解決可能になっていった。X 線光源についても、従来の金属表面への電子の衝撃による X 線発生法に、シンクロトン放射光を利用する方法が加わった。シンクロトン放射光を利用するには、電子加速器を備えた大型の研

究設備を要するが、先進諸国では 1980 年頃からこのような設備が次々に導入されて、今までとは比較にならない強力な X 線源が得られるようになった。こうして、複雑な有機化合物や生体高分子の構造解析が目覚ましい発展をとげ、構造生物学と呼ばれる新しい研究分野が生まれた。構造生物学は、化学、生物学にまたがる学際領域として大きく発展した。この分野における大きな問題は、解析に適した大きさの良質の結晶を得ることの難しさである。その解決のためにさまざまな工夫がされてきたが、結晶成長を意のままに制御することはできず、これにはいまだに経験と試行錯誤に頼る部分が多い。

有機化合物の構造解析では、1949 年にホジキンらによってペニシリンの 3 次元構造が解明されたように着々と進歩があったが、1956 年にはホジキンらによって複雑なビタミン B<sub>12</sub> の構造が決定され、以後次々に天然物有機化合物の構造決定で目覚ましい成果が得られた。

球状タンパク質の X 線構造解析の試みは、1935 年にケンブリッジでバナールとクロウフット（結婚後ホジキン）がペプシンの結晶で回折パターンを見出した時に始まる。バナールの学生であったマックス・ペルーツは 1937 年にヘモグロビン結晶の構造解析を始めた。戦後ペルーツはケンブリッジでヘモグロビンの研究を続け、さらにジョン・ケンドリューも加わってミオグロビンの研究も始まった。しかし、位相の問題が解決せず研究は遅々として進まなかった。1953 年にペルーツは水銀と銀原子をヘモグロビン分子の特定の位置に置換しても構造が変わらないことを見出した。このような同形置換した分子とそうでない分子の回折強度を比較することによって位相の問題が解決された。ペルーツの同僚のケンドリューも同様な同形置換法を用いてミオグロビンの構造を低分解能で 1958 年に、2 Å の分解能で 1960 年に発表した。ヘモグロビンの構造回折はもっと複雑であったが、ペルーツは 1959 年に低分解能の解析を発表した。ペルーツがヘモグロビンの高分解能の解析結果を発表したのは 1968 年で、これは彼がこの研究を始めてから実に 30 年以上も後のことであった。

## 金属錯体の酸化・還元反応

化学反応の中で最も重要なタイプのものとして、酸化・還元反応と置換反応がある。酸化・還元反応では電子の移動が基本的な役割を果たすので、電子移動反応は重要な反応であるが、反応機構や反応速度の詳細は分かっていなかった。戦後になって放射性同位体が反応の研究に広く用いられるようになり、電子交換反応の研究が進んだ。さらに、電子の交換を含む遷移金属錯体の酸化あるいは還元反応の速度が決定されるようになった。1950 年代の初めには、このような反応では錯形成に関与する金属イオンの性質が反応速度の決定に重要であることが認識された。また、このような反応では中心の金属イオンの電子状態によって反応速度が大きく変化することも明らかにされた。

遷移金属錯体の電子移動反応や配位子置換反応の研究を先導したのは、ヘンリー・タウベであった。彼の 1953 年頃からの研究は、金属錯体の電子移動反応における機構として内圏反応と外圏反応の概念を明確にした。Co<sup>III</sup> の錯体と Cr<sup>II</sup> の錯体の反応は内圏反応の典型で、塩化物イオンが Co<sup>III</sup> の錯体と Cr<sup>II</sup> の錯体の両方の配位圏内にあって両方のイオンに架橋した中間体で電子移動が起こると結論された。一方、外圏反応ではこのような中間体を生じないで電子移動は起こると考えられ、電子移動は配位子の置換反応より大きい速度で起こると考えられた。遷移金属錯体の電子移動反応の速度は理論家の興味もひき、後にマーカスの電子移動理論として集大成された。



## 電子移動反応の理論

電子移動反応は必然的に反応種間の酸化・還元反応をとめない、最も基本的な化学反応の1つである。電子移動反応のミクロなレベルでの理解は、マーカスによる理論が基礎になっている。ルドルフ・マーカスは1950年代の中頃にタウベらの金属錯体における電子移動反応の研究に刺激を受けて研究を始めた。彼は水中での $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ との間の電子交換の速度が遅いことに注目し、その理由が電子移動の前後でイオンの周りの水和構造が大きく変わることにあると考えて理論を構築した。

## 解糖機構の詳細

糖類、タンパク質、脂質などの代謝物質はまず構成単位（アミノ酸、グルコース、脂肪酸、グリセロールなど）に分解されて、共通の中間体、アセチル CoA を生じる。この分子のアセチル基はクエン酸サイクルで $\text{CO}_2$ に酸化され、同時に $\text{NAD}^+$ と $\text{FAD}$ を還元する。これらが電子伝達系で $\text{O}_2$ により再酸化されるときに酸化的リン酸化でATPができる。グルコースがピルビン酸に分解される解糖系の概要はすでに述べたようにすでに戦前に明らかにされたが、20世紀の後半にはその各ステップでの酵素反応機構の詳細が明らかにされた。解糖系では1分子のグルコースから2分子のピルビン酸が生成し、クエン酸回路に引き渡される。その際全体で2分子のADPがATPに変換される。

ハンス・クレブスは戦前にクエン酸サイクルの存在を確立したが、ピルビン酸からクエン酸が生成する機構はまだ解明されておらず、サイクルの完成には至っていなかった。戦後における最も重要な貢献は、2つの炭素のユニットがピルビン酸から取り込まれてオキサロ酢酸と縮合してクエン酸を生じる過程の解明であった。

1945年にリップマンとカプランは、コリンのアセチル化に有効な新しい補酵素を発見し、リップマンはこれをコエンザイムA (CoA) と命名した。その後、彼のグループはこの補酵素がアデノシン二リン酸、パントテン酸、およびチオール (SH) 基を含むことを示した。1951年にオチョアとリュネンが、クエン酸生成のときオキサロ酢酸と直接縮合するのはアセチル CoA であることを示して、クエン酸サイクルの全貌が明らかになった。その後このサイクルの各ステップの分子および酵素レベルでの詳しい研究が進んだ。アセチル CoA は、末端のチオール基を介してアセチル基を結びつけてこれを運ぶ重要な代謝中間体である。

## 生体内電子伝達と酸化的リン酸化

20世紀前半に主にヴァールブルクらの研究により、生体内での酸化は細胞内の酵素によって触媒されて起こることが明らかにされた。グルコースは解糖のプロセスとクエン酸サイクルの酵素の作用で最終的には $\text{CO}_2$ に酸化される。酸素によるグルコースの酸化は次式で表され、多量の自由エネルギーが発生する。



この反応を、グルコースの炭素原子が $\text{CO}_2$ に酸化される反応 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$ ) と、酸素分子が水に還元される反応 ( $6\text{O}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \longrightarrow 24\text{H}_2\text{O}$ )

に分けて考えれば、この反応が 24 個の電子の伝達を含む反応であることが分かる。生体系ではこの電子伝達は多くの酵素を含む多段階の過程を経て段階的に進み、発生する自由エネルギーは ATP として蓄えられる。20 世紀の前半に、生体内酸化の過程における電子対は補酵素 NAD<sup>+</sup> と FAD に渡されて、10NADH と 2FADH<sub>2</sub> が生じることが明らかにされた。20 世紀の後半には、これらの電子が電子伝達鎖で段階的に酸化・還元を行って最終的に酸素を水に還元する過程の詳細が研究された。そして、電子伝達と酸化的リン酸化による ATP 生成との関連が明らかにされた。

## 電子伝達機構

1948 年にレーニンジャーとケネディーは、細胞内のミトコンドリアが酸化に必要な酵素、ピルビン酸デヒドロゲナーゼ、クエン酸サイクルの諸酵素、電子伝達や酸化的リン酸化に必要な諸酵素やタンパク質を含むことを示し、ミトコンドリアが真核細胞における酸化代謝の行われる場所であることを明らかにした。戦後、電子顕微鏡が利用されるようになってミトコンドリアの内部構造も次第に明らかにされ、ミトコンドリアの膜内外での代謝が詳しく論じられるようになった。

1950 年代には酸化的リン酸化の研究に放射性核種 <sup>32</sup>P が利用されるようになり、レーニンジャーのグループは ADP のリン酸化と NAD から酸素への電子移動との関連を示した。1957 年にはクレインによって補酵素コエンザイム Q (CoQ) が発見され、その電子伝達系での役割が研究された。チャンスのグループは分光法を用いて、酸化的リン酸化の起こる電子伝達系の各ステップを同定した。その後の研究で、電子伝達はミトコンドリアに埋まっている 4 種のタンパク質複合体が関与して起こることが明らかにされた。複合体は標準還元電位の低い方から、複合体 I、II、III、IV と名づけられ、電子は NADH → 複合体 I → CoQ → 複合体 III → 複合体 IV のように流れる。これらの電子の流れは、各複合体に特異的な阻害剤の効果や、各複合体の標準還元電位の測定に基づいて決められた。1980 年以降には、X 線構造解析技術の進歩で、これらタンパク質複合体の構造が明らかにされ、電子伝達の機構が詳しく論じられるようになった。NADH の酸素による酸化で生じる標準自由エネルギーの変化は  $-218 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるが、ADP から ATP の生成に必要な標準自由エネルギーは  $30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  で、1 分子の NADH の酸化は ATP 分子数分子の生成に十分なエネルギーを与える。1950 年代から議論されてきた大きな問題は、電子伝達系で得られた自由エネルギーが、いかにして蓄えられて ATP の合成に利用されるかについての機構であった。これに関してはいろいろの仮説が提案されたが、実験事実を最も矛盾なく説明する説として受け入れられるようになったのは、ピーター・ミッチェルによって 1961 年に提案された「化学浸透説」である。

## 化学浸透説

化学浸透説によれば、電子伝達で得られる自由エネルギーにより、ミトコンドリアマトリックスから膜間のスペースに H<sup>+</sup> がくみ出されて、内膜を隔てて電気化学的な H<sup>+</sup> の濃度勾配が形成される。この電気化学ポテンシャル勾配が ATP 合成に利用される。電子が複合体 I、III、IV と伝達されるときに、ミトコンドリアの内膜から外に H<sup>+</sup> がくみ出されてプロトンの濃度勾配ができる。複合体 I、III、IV を 2 電子が通過することに各複合体で ATP 1 分子の合成に必要なプロトン濃度勾配が作られる。電子の通過に際してのプロトンの輸送のメカニズムも詳しく検討された。ミッ

チェルの化学浸透説は、提案された当初は反対者が多かったが次第に受け入れられるようになった。

では、プロトン濃度勾配に蓄えられた自由エネルギーはどのようにして ATP の合成に利用されるのか。これは ATP シンターゼと呼ばれる酵素が行う。ATP シンターゼはミトコンドリアの膜内に埋まった F<sub>0</sub>部分とマトリックス中に飛び出した F<sub>1</sub>部分からなっている。1961年にラッカーは F<sub>1</sub>部分の単離に成功し、これが ATP アーゼの活性と関連することを示した。1960年代から1970年代にかけてポール・ボイヤーは、F<sub>1</sub>の中心にあるγサブユニットの回転によってαおよびβサブユニットのコンフォメーション（立体構造）が変化し、これが ATP の合成と結びついているとする「結合変化機構」を提案した。この機構では、プロトンの濃度勾配がγサブユニットの回転を駆動し、これがα、βサブユニットの触媒部位のコンフォメーションを変え、それに対応して ADP から ATP の合成が起こる。1994年にジョン・ウォーカーのグループは F<sub>1</sub>部分の X 線結晶構造解析に成功して、ボイヤーのモデルが基本的に正しいことを示した。

## 光合成

光合成に関わる研究は、化学の分野では重要な研究領域で、多くの有機化学者、物理化学者、生物学者を含む広い分野の研究者が参加して活発な研究が行われた学際的な分野である。20世紀の前半に、光合成には光が関与する明反応とそうでない暗反応があり、前者では光エネルギーを利用して ATP と NADPH が合成され、後者ではこれらを利用して CO<sub>2</sub>と水から炭水化物が合成されることが明らかになった。戦後の研究はまず暗反応のプロセスの詳しい説明から始まった。

## 暗反応

放射性同位体を用いたトレーサー実験はすでに戦前に開始されていたが、戦後になって <sup>14</sup>C が容易に使えるようになり、カリフォルニア大学の M. カルビンのグループは、1946年から <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の放射性ラベルが一連の光合成反応中間体に取り込まれる過程の詳細を明らかにする研究に乗り出した。まず、単細胞緑藻クロレラの培養液に、いろいろな光照射条件下で一定時間 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>を与えた後に緑藻を殺して反応を停止させ、生成した放射性化合物を当時開発されたばかりの2次元ペーパークロマトグラフィーとオートラジオグラフィーで分離・同定して反応の経路を詳しく調べた。これは大変な努力を要する仕事であったが、カルビン、バッサムおよびベンソンのグループは、1953年までにほぼ全容を解明して、今日カルビン・ベンソンサイクルと呼ばれる反応経路を確立した。初期の実験から、緑藻に <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>を与えて5秒以内に緑藻を殺すと、3-ホスホグリセリン酸（3PG）が最初に生成する安定な化合物として同定された。次に緑藻を光照射下で <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>に十分さらして光合成中間体が定常になったところで <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の供給を断って生成物の変化を観測し、CO<sub>2</sub>がリブローズ 1, 5-ビスリン酸（RuBP）と反応して3PG が2分子生成することが示された。カルビンサイクルでは、まず ATP と NADPH を使って RuBP 3分子と CO<sub>2</sub> 3分子からグリセルアルデヒド 3-リン酸（GAP）6分子ができ、そのうち GAP 1分子が生合成に使われ、GAP 5分子は C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>の化合物を含む回路を経て出発物質の RuBP を再生する。CO<sub>2</sub>固定を触媒する酵素、RuBP カルボキシラーゼは、葉のタンパク質の50%を占め、生物界に最も多いタンパク質である。この酵素による触媒反応の機構はカルビンによって提案された。X 線構造解析によると、この酵素は 8 個の大きなサブユニット（L）と 8 個の小さなサブユニット（S）からなる L<sub>8</sub>S<sub>8</sub>の構造をしている。

## 明反応と初期過程

光合成における光化学反応は、アンテナクロロフィルで吸収された光エネルギーが、励起エネ

ルギー移動で次々にクロロフィル分子の間を移動したのち反応中心のクロロフィルにトラップされてスタートする。1952年にダイセンスは紅色光合成細菌を用いて光合成中にクロロフィルが直接光酸化されることを示した。この細菌の光反応系は高等植物の光反応系よりも簡単であるので、反応の初期過程や反応中心の構造の研究に盛んに用いられるようになった。

植物での光反応は葉緑体中のチラコイド膜内で起こり、ミトコンドリア内での電子伝達と酸化リン酸化に似たプロセスを含む。1954年にアーノンは光に依存するATPの合成（光リン酸化）を見出した。1957年にエマーソンらは緑藻クロレラによる酸素発生の量子収率が、680nm以上の長波長の赤色単色光と同時に黄・緑の光を照射すると著しく増すことを見出して、光合成による酸素の発生には連結した2つの光化学過程があることを示した。1960年にヒルとベンドールは光化学系Ⅰと光化学系Ⅱを直列に配置したZ機構を提案して、光化学系での電子の流れのエネルギー勾配を示した。光化学系Ⅰ（PSⅠ）ではNADP<sup>+</sup>を還元できる強い還元剤と弱い酸化剤を同時に作る。光化学系Ⅱ（PSⅡ）ではH<sub>2</sub>Oを酸化できる強酸化剤と弱い酸化剤を同時に作る。PSⅠとPSⅡは同時に働いて、H<sub>2</sub>Oの電子でNADP<sup>+</sup>を還元して光合成を起こす。1960年頃からの多くの研究者による詳しい研究によって、光化学系の構造と電子伝達の詳しい機構が解明された。チラコイド膜の電子伝達系はPSⅡ、シトクロムb<sub>6</sub>f複合体、PSⅠの3種のタンパク質複合体で構成されている。電子伝達系PSⅡで光励起されたクロロフィルP680（Chla）が電子を放出するとMnを含む酸素発生複合体がH<sub>2</sub>Oから電子を引き抜いてこれを補う。励起されたP680は光誘起電荷分離で電子をPheoに渡し、それがプラストキノン（Q）プールに運ばれ、プラストキノンをプラストキノールに変える。プラストキノールはシトクロム複合体を還元し、この際H<sup>+</sup>をチラコイド膜内にくみ込んでプラストシアニンを還元する。PSⅠのP700も光励起で電子を放出して酸化型になるが、これはプラストシアニんに還元されて元に戻る。P700から放出された電子は一連の電子伝達体を経てNADP<sup>+</sup>をNADPHに還元する。この一連の過程で生じたプロトンの濃度勾配によりATPシンターゼの作用でATPが作られる。

1980年頃から光合成の初期過程の研究は、X線構造解析、ピコ・フェムト秒超高速分光、パルスESRなどの物理的観測手段の進歩に支えられて大きく発展した。最初に詳しく研究されたのは紅色光合成細菌の光合成系であった。1982年にハルトムート・ミヒェルは光合成細菌の反応中心の膜タンパク質の結晶化に成功し、1984年にはヨハン・ダイゼンホーファー、ロベルト・フーバーらとともに反応中心の膜タンパクの高分解能3次元構造の決定に成功した。その結果によれば、反応中心は4つのサブユニットからなり、その2つには色素分子がほぼ対称に配列し、Chlaの2分子は特別なペアを形成する。初期反応に関与するChla、Pheo、Q、鉄イオンなどの配置が明らかになり、それに基づいて初期過程の詳細を論じることが可能になった。超高速分光とESRで電子状態をモニターした結果は、特別ペアの2量体は励起後3ピコ秒以内に電荷分離してラジカル対（Chla）<sub>2</sub><sup>++</sup>Pheo<sup>-</sup>を生じ、約200ピコ秒後に電子はQAに移り、100マイクロ秒後には特別ペアは元に戻るなど明らかになった。

\*\*\*\*\*

## 4. 光合成の量子化学

### クロロフィルの吸収スペクトル

原子や分子を構成している電子の持つエネルギーは量子化されているため、とびとびの（離散的な）値をとり、これをエネルギー準位とよぶ。それぞれのエネルギー準位に対応して、異なる電子の分布（軌道）がある。正確には、電子の軌道は波動関数で表されるが、ここでは単に軌道とよんでおく。分子は通常は基底状態にあって安定しているが、特定の波長の光を吸収すると、1 個の電子がエネルギー準位の高い起動に移る。この新しい状態を励起状態と呼ぶ。この時吸収される光は、基底状態と励起状態間のエネルギー準位差に一致するエネルギーを持つ光である。光子のエネルギー（E）は、

$$E = hc / \lambda \quad (h : \text{プランク定数、} c : \text{光の速度、} \lambda : \text{光の波長})$$

で表される。紫外、可視、遠赤色領域の光を吸収するのは、 $\pi$  電子の励起によることが多い。 $\pi$  電子はベンゼンなど芳香族化合物の環を構成するそれぞれの炭素原子から、環に垂直な方向に広がる分布を持つ軌道にある電子で、これが環を構成する炭素原子すべてに共有されて非局在化することで、「天使の輪」のように芳香族環の上下に電子分布の輪（電子雲という）ができています。「共鳴」はこの状況を表している。クロロフィルのテトラピロール環も同様に上下に  $\pi$  電子雲を持っている。またカロテノイドも直鎖状の共役  $\pi$  電子系を持ち、同様に上下の帯状の  $\pi$  電子雲を持っている。

イメージとして説明すると、この  $\pi$  電子雲が基底状態では均一であるが、励起状態では電子雲が分断されてプラスの値の波動関数を持つ領域とマイナスの値の波動関数を持つ領域に分極するのである。ゴムの振動と同じで、真ん中に節を持つ状態、1/3 と 2/3 のところに節を持つ状態などができ、これらが順に高いエネルギー準位を表す。一般的なルールとして、広がった  $\pi$  電子雲の方が、エネルギー準位の間隔が狭く、そのため、電子の励起を起こす光の波長は長い。実際には、共役  $\pi$  電子系にある置換基や、ポリフィンの場合、中心金属の種類によってもエネルギー準位は影響を受ける。また、分子を構成する多数の原子の間の結合の距離の伸び縮みによる振動のエネルギー準位も加わってきて、もともとの  $\pi$  電子系のエネルギー準位を近接した多数の準位に分けるので、実際の分子が吸収する光は単一の波長ではなく、ある程度の幅を持った「吸収帯」として観察される。

ポリフィリン類は、長波長の Q 吸収帯と短波長の B 吸収帯（または Soret 帯、ソーレー帯）を持つが、中心に金属が入っていると分子が対称になるため、Q 吸収帯は x 軸方向と y 軸方向の吸収帯が重なり、しかも吸収強度が低く抑制されている。そのため、ヘムなどでは長波長の吸収帯（600nm 付近の  $\alpha$  帯）がとてつもない弱い。クロロフィル a では、二重結合が 1 カ所欠けているため  $\pi$  電子雲が非対称になっていてエネルギー準位が 2 つに分かれるため、x 方向（短軸方向）と y 方向（長軸方向）の吸収帯が分離し、吸収強度も高くなっている。650nm 付近に大きな Q<sub>y</sub> 帯と 550nm 付近に小さな Q<sub>x</sub> 帯が現れる。また、B 帯（ソーレー帯）は 400~450nm 付近に現れる。

クロロフィル分子の持つさまざまな軌道には、エネルギー準位の低い方から電子が 2 個ずつ入るので、一番上のエネルギー準位にある電子から、すぐ上の空の軌道への励起が一番長波長の吸収を与える。いくつかの軌道の間での電子の移動（遷移とよぶ）により、Q<sub>x</sub>、Q<sub>y</sub>、B の各吸収

帯が生ずることがわかる。Q<sub>y</sub>の光吸収では、y軸方向に電場の振動面を持つ光が吸収され、Q<sub>x</sub>の吸収ではx軸方向に振動面を持つ光が吸収される。クロロフィル分子間のエネルギー移動の際には、この振動方向の一致が重要である。なお、中心に金属が配位していないフェオフィチンでは、向かい合う2個の窒素原子に水素原子が結合することにより、 $\pi$ 電子系はさらに非対称になっている。

### 一重項状態と三重項状態

電子にはスピンとよばれる量子数があり、 $1/2$ または $-1/2$ の値をとる。分子中には、普通、偶数個の電子があって、パウリの排他律により、それぞれの軌道には2個ずつの電子が互いに逆符号のスピンを持って入っている。これは1通りの状態しかないため、一重項状態とよぶ。2個の異なる軌道に1個ずつ電子が入った時には、スピンの向きが逆かの2通りがある。前者は三重項状態、後者は一重項状態である。

クロロフィルでは、青色帯吸収により到達する第2励起状態の半減期は $10^{-12}$ 秒と非常に短く、光化学反応を行うためのエネルギーとしては不安定である。そこで励起された分子はエネルギーを熱として失い、赤色帯吸収でも到達することのできる第1励起状態にまで低下する。この状態はエネルギー準位は低いが、より安定（半減期 $5 \times 10^{-9}$ 秒）で、実際の光化学反応に使われる。これらの状態では、励起状態に遷移した電子と基底状態に残る電子のスピンの向きは互いに逆平行であることから、一重項の状態である。また、一重項第1励起状態から一部が熱の形で放出されると、励起状態に遷移した電子のスピンの向きが逆を向き、電子スピンの向きが平行になった三重項状態に達する。このクロロフィルの三重項状態は一重項状態よりもエネルギーレベルは低く、また基底状態に戻るまでの寿命も長い。スピン反転の確率は低いことから、クロロフィルが三重項状態になることは稀である。三重項状態のクロロフィルは半減期が $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 秒と長く、リン光としてエネルギーを放出しながら、スピンを反転して基底状態に戻る。三重項状態のクロロフィルでは、光合成にエネルギーを利用することはできないばかりか、副反応として酸素分子を一重項状態に励起してしまう。一重項酸素は活性酸素の一種であり、非常に反応性に富み、さまざまな細胞を構成する分子に損傷を与える。

ちなみに、酸素原子は8個の電子を有しており、2つの酸素原子からなる酸素分子は、最外殻の4つの軌道（1個の2s軌道と3個の2p軌道）に入ることのできる8つの電子をすべて埋めるには2電子足りない。そこで、異なる軌道に同じ向きのスピンの電子が1個ずつ入ることで、電子配置が最も安定となる。すなわち、酸素分子は2個の未対電子を持つラジカル状態（ビラジカル）が最も安定であり、三重項状態である。酸素分子がスピン反転により一重項状態になったり、電子を得てスーパーオキシドラジカルになったものは、活性酸素とよばれ、生体内に生じると極めて毒性が高い。

### 海苔は何色か？

陸上植物の光合成色素は種によってほとんど違いはないが、海藻類はさまざまに異なる。紅藻、緑藻、褐藻、黄金色藻などでその光合成色素が示す藻体の色調がそのまま生物群の分類名称になっているのは、異なる光捕集色素系が生物の分類とよく対応しているからである。海水中の光のスペクトル（光量子分布）は、本来の太陽光スペクトルと大きく異なることがさまざまな光合成色素を進化させた理由である。

(海中のプランクトンとして知られる)珪藻類はクロロフィルcとフコキサンチンというカロテノイドを光捕集色素として持っており、400~500nm 前後の青色光を効率よく吸収する。これらはクロロフィルaよりも高いエネルギー準位を持ち、効率的に光エネルギーをクロロフィルaに渡すことができる。紅藻類はフィコエリスリンという光捕集系を持っており、550nm 前後の緑色光を効率よく吸収できる。フコキサンチンとフィコエリスリンはクロロフィル類とは違って、タンパク質と結合して初めて強く光を吸収できるという面白い性質を持っている。逆に、細胞を熱処理すると色が大きく失われる。たとえば、褐藻のワカメはフコキサンチンを持つため生では茶色っぽく見えるが、湯通ししたサラダ用のワカメはフコキサンチンが退色してきれいな緑色に見える。一方、おむすび用の海苔の原材料は紅藻のアサクサノリやスサビノリであるが、焼き海苔にすると赤い色素フィコエリスリンが退色してきれいな緑色になる。どちらも熱で退色しないクロロフィルの色が残るからである。このように色素の光の吸収がタンパク質によって大きく変わるといって性質を利用して、それぞれの藻類はちょうど必要な色の光を吸収できるように調整している。このような調整可能な色素は光受容体など別の機能タンパク質にも利用されており、生物学的に応用の範囲が広い。

このほかにも、緑藻類のミル仲間、シホナキサンチンという530nm 付近の光を吸収するカロテノイドを持つものがある。これらの藻体は濃い緑色で、わずかな光も光合成に利用することができる。海洋性のシアノバクテリアでクロロフィルb (正確には、ジビニルクロロフィルb)を持つ *Prochlorococcus* 類がやや深い海の中に多量にいる。これはクロロフィルbが470nm 前後の青い光を効率よく吸収できるためである。

## 光のエネルギー

光は波としての性質と粒子としての性質の両方を持っている。アインシュタインが提唱した光量子仮説に基づき、光化学反応を起こす光の性質は粒子(光子、フォトンという)として考えると理解しやすい。つまり、1個の光子が特定の色素分子に吸収されると、1個の $\pi$ 電子が励起される。この励起状態から、光化学反応が起こる確率を量子収率という。たとえば、量子収率=1.0の時、光子を吸収すると100%の確率で光化学反応が起こる。

さて、粒子としての光子のエネルギーは波としての性質である波長に逆比例する。光子1個のエネルギーは電子ボルト(eV)で表すが、通常は1モル( $6.02 \times 10^{23}$ 個に相当)あたりでkJmol<sup>-1</sup>などと表す。クロロフィルaが吸収する680nmの赤色光の光子エネルギーは175.9kJmol<sup>-1</sup>となる。一方、光合成細菌のバクテリオクロロフィルaが吸収する870nmの赤外光の光子エネルギーは137.5kJmol<sup>-1</sup>となり、クロロフィルaの4/5以下のエネルギーしか持っていないことになる。クロロフィルa赤色光だけでなく435nm 付近の青色光も吸収する。この青色光は赤色光の1.56倍のエネルギーを持っているが、そのエネルギーは分子内の熱放散により赤色光吸収帯のエネルギー準位まですみやかに低下し、そのあとで光化学反応や他分子へのエネルギー移動、蛍光などに使われる。したがって、植物に青色光を照射しても赤色光を照射しても葉からは同じ赤色光の蛍光が放出される。また、光化学反応と蛍光は同じ励起状態に由来するので、蛍光の収率は光化学反応の進行状況と逆の関係になることもわかる。この関係を利用して、植物のクロロフィルaの蛍光を測定して、光合成の性質を解析することができる。

光捕集色素が光を吸収してクロロフィルaにエネルギーを伝達する場合を考えてみよう。たと

例えば、緑色光をフィコエリスリンが吸収すると、その励起エネルギーの大部分はクロロフィル a の赤色帯にすみやかに転移されて光化学反応に使われ、残りの緑色光と赤色光のエネルギーの差分は熱放散される。つまり、さまざまな光合成色素が青色～赤色光を吸収しても、クロロフィル a の赤色帯に相当する光子エネルギーが光化学反応に利用され、残りは主に熱放散される。言い換えると、さまざまな波長の光子は 680 nm の赤色光の光子に変換されて、その光子数に応じて光化学反応を起こす。太陽光のスペクトルを見ると、約 550 nm をピークとして、幅広い波長の光が地表に到達している。光合成はこの光をできるだけ光子数を多く利用することを目指して、可能な限り長波長の光を光化学反応に使っているともいえる。

最後に、クロロフィル a が吸収する赤色帯の光子エネルギーはそのまますべて光合成に利用できるわけではないことを述べておく。光化学系複合体の内部には多数の電子伝達体がある。これらの電子伝達体の役割は、電荷分離反応の逆反応（つまり、一度分離したプラスとマイナス電荷が再結合する反応）が起こらないようにその先へ電子を流すことにある。このような逆反応阻止の機構は、太陽電池にたとえば、一種の内部抵抗として起電力を相殺している。したがって、光エネルギーの約 30% は実際の光化学反応には利用できないことになる。

\*\*\*\*\*

## 5. エネルギー変換

### 1. 呼吸

アンテナで光を集めた後は、そのエネルギーを生物が使える形に変えるわけですが、その具体的な機構を見る前に、動物が呼吸によってエネルギーを得る仕組みを見ておきましょう。なぜかと言うと、光合成においてエネルギーを得る仕組みは、呼吸においてエネルギーを得る仕組みと基本的に共通な部分を持っているからです。呼吸に光変換ユニットをくっつけたものが光合成であると言ってもおかしくないぐらいです。

真核生物の呼吸の反応は、ミトコンドリアという細胞小器官の中で行われますが、ミトコンドリアは二重の膜に覆われていて、内側の内膜がところどころマトリックスと呼ばれる内部に陥入してクリステと呼ばれる構造を取っています。実際の細胞の中ではミトコンドリアは様々な形を取ることが知られていますが、呼吸の場としての機能を考える場合には、二重の膜構造を持っている、という点が大事です。以下では、このミトコンドリアと細胞質において、どのようにエネルギーを生み出しているかを見ていく。

#### A 解糖系

人がご飯を食べるとします。ご飯の主成分はデンプンで、デンプンは糖（ブドウ糖、グルコースとも言う）が多数結合したものです。デンプンからエネルギーを得るためには、まずその構成単位である糖に分解します。デンプンの分解酵素としては唾液に含まれるアミラーゼが有名です。できた糖は、細胞質の中で 10 段階もの反応を経てピルビン酸という物質に分解されます。この反応系を**解糖系**と言うのですが、一つ面白い特徴を持っています。

反応の最初の段階が ATP を 2 分子使って、糖にリン酸をくっつけるところから始まるのです。



ATPというのは、体の中でエネルギー源として使う物質ですから、この段階ではエネルギーを得るところか、むしろエネルギーを消費してしまうことになります。しかし、その後この糖リン酸化化合物をピルビン酸にする過程で、ATPが4分子できるので、最終的には差し引き2分子のATPを得ることができます。

ADP (ATPからリン酸が1個はずれた物質) からATPを作る場合、分子にリン酸が1つ増えるので、ATP合成反応のことをリン酸化という場合があります。解糖系における反応は、酵素と基質 (ある酵素の作用を受けて反応する物質) の反応だけでATPが合成されることから、**基質レベルのリン酸化**と呼ばれています。この場合、理論的には必要な酵素と基質を試験管の中で混ぜてもATPができるはずで、この点が後に述べる光合成や呼吸の電子伝達によるATP合成と大きく違う点です。代謝の反応というのは、いろいろな酵素名や代謝産物の名前が出てきます。解糖系の反応も、10段階の反応ですから、酵素と基質が10個ずつ関与することになりますが、何がエッセンスなのかを読み取ることが重要です。解糖系の場合、

(1) ATPを作る (2) 酵素と基質だけの反応で進む (3) NADHを作る  
という3つがポイントです。最後のポイントは、発酵を考える時に重要になります。

## B クエン酸回路

解糖系で生じたピルビン酸は、まずアセチルCoAという物質に変換されます。アセチルCoAという物質に変換されます。アセチルCoAは炭素を2個含む化合物なのですが、クエン酸回路(TCA回路、クレブス回路ともいう)の入り口で、オキサロ酢酸という炭素4個を含む化合物と反応して、炭素6個を含むクエン酸になります。クエン酸はここから7段階の反応を経て再びオキサロ酢酸に戻ります。この間に、2個分の炭素は2分子の二酸化炭素として放出されますが、人の吐く息の中の二酸化炭素は、まさにこの二酸化炭素です。また、同じくこの回路が1周する間に、NADHとFADH<sub>2</sub>という生体内で還元力として使われる物質4分子と、ATPと構造の似たGTPを1分子生成します。GTPは体内でATPに変換することができますから、クエン酸回路で全くエネルギーを得ることができないわけではありませんが、この回路の主な働きは、次のステップである電子伝達に還元力を供給する点にあります。

クエン酸回路がやっていることは、最終的な物資の収支を見ると、回路を1周する間にアセチルCoAという炭素2個を含む物質を酸化して、2分子の二酸化炭素に変え、その過程で還元力として利用できるNADHを作る、ということです。しかし、それだけならば、わざわざアセチルCoAをオキサロ酢酸とくっつけてクエン酸を作るなどという手間をかける必要はないように思われます。単に、アセチルCoAと酸素を反応させれば済みそうです。しかし、これには立派なわけがあります。炭素化合物が酸化するという面だけを見ると、クエン酸回路で起こっていることと、ものの燃焼の間には大きな差はありません。しかし、クエン酸回路では酸化の際のエネルギーがNADHという利用可能な形で残るのに対して、燃焼の場合はエネルギーは熱として放出されてしまいます。燃焼においては、一度のステップで全てのエネルギーが放出されてしまいますが、クエン酸回路では回路を1周するのに8段階の反応が関与していて、そのうちの4段階でNADHなどの還元力を持つ分子ができるようになっています。つまり、反応のステップを細かく分けることにより、反応時に放出されるエネルギーを少しずつ利用可能な状態に保存しているのです。

しかし8段階の反応が回路を作るためには、その間に少しずつ異なる8種類の化合物が必要で、しかも、それらの化合物はお互いに間を結ぶ反応によって変換しうるものでなくてはなりませんから、どのような構造でもよい、というわけにはいきません。それを、例えば炭素2個の化

化合物で実現しようと思っても、単純な化合物ではその構造の多様性にも限りがありますから、なかなかうまくいくものではありません。そこで、わざわざ一度炭素4個のオキサロ酢酸にくっつけて、炭素6個の化合物にしてから回路を回すのです。炭素6個の化合物であれば、炭素2個の化合物に比べて、その構造の多様性は飛躍的に大きくなりますから、クエン酸回路の8段階の反応の間をつなぐ8個の適切な化合物を選ぶことが可能になるのです。

このクエン酸回路のエッセンスは、(1) NADHを作る (2) 酸化反応を細かく分けて効率よくエネルギーを取り出している という2点でしょう。

## C 酸化と還元

さて、前記のクエン酸回路では、ATPそのものは結局1分子も作られません(ただし、植物の場合はGTPの代わりにATPが1分子作られます)。代わりに作られたのは、NADHという還元力を持つ物質です。NADHはいわば還元剤ですから、空気中にある酸素と酸化還元反応を起こせばエネルギーが放出されます。

酸化還元反応を最初に学校で習う時には、「酸素と結びつく反応を酸化、酸素が除かれる反応を還元」と覚えます。高校ぐらいになると、「実は水素が取り除かれる反応も酸化で、同様に水素と結びつく反応は還元である」と少し意味が広がります。大学になると、「電子を放出する反応は酸化であり、電子を受け取る反応は還元である」と一般化されます。

水素というのは、原子の構造を見ると極めて単純で、陽子(プロトン)1個からなる原子核の周りを1個の電子が回っている、というのが基本的なイメージです。水素が離れる酸化反応というのは、電子とプロトンが離れる反応である、という言い方をできるとすれば、水素がくっつく還元反応というのは、電子とプロトンがくっつく反応である、という言い方ができます。

水素は、電子を放出してプロトンになることができます。これに対して、電子を受け取る反応は格段に起きにくい反応です。一方、酸素は電子を受け取る反応を起こしやすいのですが、電子を与える反応は起こしにくいという性質を持ちます。単純に水素分子( $H_2$ )と酸素分子( $O_2$ )の間の反応を考えた場合、結果として生じた水( $H_2O$ )では分子の中で電子は、いわば水素側から酸素側に「寄った」形になっていて、元の水素分子や酸素分子から比べるとより安定したエネルギー状態に変化し、その反応の過程でエネルギーが放出されるわけです。しかし、安定であるように見える水も、水素よりさらに電子を放出しやすい金属ナトリウム(Na)と反応させると、水素と酸素の化合物よりもナトリウムと酸素の間の間の化合物の方がより安定であるため、水素を放出して水酸化ナトリウム(NaOH)を生じます。つまり、**酸化と還元というのは相対的なものである**であって、絶対的な酸化剤や還元剤というものは存在しないということです。

この場合、元の水から水酸化ナトリウムに変化した反応では水から水素がはずれているので、水は酸化されたことになるはずですが、実際には、この場合水素よりもさらに「還元力」が強いナトリウムに置き換わっているため、この反応は酸化とは呼びません。

つまり、酸化と還元を最初に習う時に酸素や水素が出てくるのは、電子を受け取りやすい原子と受け取りにくい原子の代表例としてなので、水素よりも電子を受け取りにくい物質が出てくると破綻してしまうのです。そこで、より一般的に「電子のやり取り」によって酸化還元反応を定義するようにします。

この際、どの程度電子を与えやすいか(還元力の強さ)、どの程度電子を受け取りやすいか(酸化力の強さ)を、**酸化還元電位**という数値によって表します。「マイナスの方向に数値が大きいと還元力が強く、プラスの方向に数値が大きいと酸化力が強い」というのが酸化還元電位のたま

かな性質です。電子のやり取りについて決められる値なので、単位は電圧（電位）と同じボルト（V）になります。実際には、物質固有の標準酸化還元電位、物質の濃度比によって決まる系全体の酸化還元電位、などいろいろの概念があります。

酸化還元電位は電子のやり取りについて決められる値なので、亜硝酸イオン（ $\text{NO}_2^-$ ）が硝酸イオン（ $\text{NO}_3^-$ ）になる時と、同じ亜硝酸イオンがアンモニウムイオン（ $\text{NH}_4^+$ ）になる時では当然異なる値になります。ですから、「亜硝酸イオンの酸化還元電位」という言い方は本来おかしいのですが、生体物質で酸化還元の反応がほぼ1種類に限られるような場合、例えば、NADHが $\text{NAD}^+$ に酸化される反応のような場合は、その反応の酸化還元電位をNADHの酸化還元電位と呼ぶことにします。この場合、電子のやり取りはどちらの方向にも可能ですから、 $\text{NAD}^+$ の酸化還元電位と言っても同じです。本来ですと、NADH /  $\text{NAD}^+$ の反応の酸化還元電位というべきところです。基本的に酸化還元電位の異なる物質の間では酸化還元反応が起こる可能性があります。2つの物質の酸化還元電位の差が大きければ大きいほど、反応の際により多くのエネルギーが放出されることになります。

#### D 呼吸鎖電子伝達

NADHという還元剤と酸素という酸化剤の間で反応を起こせば、その酸化還元反応によってエネルギーが放出されるはずですが、ここでもクエン酸回路のところで述べたのと同じ問題が生じます。つまり、NADHと酸素が1段階でいきなり直接反応した場合は、一度にエネルギーが放出されてしまい、生物にとって有効に使える形に保存できないのです。そこで、クエン酸回路の時と同じ戦略を採用します。NADHと酸素の間の酸化還元反応を細かいステップに分けることによって、反応時に放出されるエネルギーを少しずつ利用可能な状態に保存するわけです。

NADHの酸化還元電位と酸素が還元されて水になる時の反応の酸化還元電位は、それぞれ、 $-0.32\text{V}$ と $+0.82\text{V}$ です。前の項で述べたように、この値がマイナスに大きいほど電子を与えやすい（相手を還元しやすい）わけですから、予想される反応は、電子を出しやすいNADHが電子を受け取りやすい酸素を還元する反応となります。それをいきに進めずに細かいステップに分けるためには、2つの物質の間を、中間の酸化還元電位を持つ反応でつなげばよいことになります。

酸化還元電位がマイナスに大きい物質から、プラスに大きい物質を順番に並べてやれば、その間をいわば水が低い方へ流れるように電子が流れて、一連の酸化還元反応が連続して起こります。これを電子伝達反応と言い、電子伝達反応を起こす場を電子伝達系と呼びます。呼吸の反応の中で、この電子伝達系は酸化還元する成分が鎖のようにつながっているため、電子伝達鎖もしくは呼吸鎖という言い方をすることもあります。

解糖系やクエン酸回路が、水に溶けた酵素によって進む反応であるのに対して、この電子伝達反応は、ミトコンドリアのクリステと呼ばれる内膜をはさんで起こる反応です。

では、具体的な反応を見てみましょう。ミトコンドリアの内膜には、NADH脱水素酵素複合体、シトクロムb/c<sub>1</sub>複合体、シトクロムc酸化酵素複合体という3つの大きなタンパク質複合体が埋まっています。

NADH脱水素酵素複合体はNADHから電子を受け取って、膜に溶けているユビキノンという物質に電子を渡します。シトクロムb/c<sub>1</sub>複合体はユビキノンから電子を受け取って、内膜と細胞膜の間の膜間領域にいるシトクロムcに電子を渡します。最後に、シトクロムc酸化酵素複合体がシトクロムcから電子を受け取って酸素に電子を渡し、酸素は還元されて水になります。

最後は水ができるだけです。これらの反応自体からはちっともATPはできません。

では、何ができるかというと、この電子の流れの間に**水素イオン（プロトン）が膜を横切ってマトリックス（ミトコンドリアの内膜の内側）から膜間領域に輸送される**のです。これによって、膜を隔てて片側のプロトンの濃度が高くなり、この**濃度勾配**に沿ってプロトンが膜に埋め込まれたATP合成酵素中を濃度の低い方へ流れる際に、ATPが合成されることとなります。つまり、水をくみ上げておいて、その水が落ちる力を利用して発電する揚水式発電のようなイメージです。

ここでは、解糖系と電子伝達系でのATPの合成の仕方の違いに注目してみましょう。

解糖系でのATP合成は、酵素と基質の反応により行われ、**基質レベルのリン酸化**と呼ばれることは前に述べました。これに対して呼吸鎖の電子伝達は、NADHの酸化に伴ってATPが合成されるので、**酸化的リン酸化**と呼ばれます。基質レベルのリン酸化では、全ての反応は溶液中の酵素と基質の反応ですから、基本的に必要な酵素と基質を試験管内で混ぜればATPができるはずですが、酸化的リン酸化では、電子の伝達自体がATPを生み出すわけではなく、電子伝達によって生じたエネルギーは、いったん膜を隔てたプロトンの濃度の落差という「状態」に変化し、ATP合成酵素はこの状態が持つエネルギーを使ってATPを合成します。

ですから、電子伝達をする成分を全て試験管の中に入れても、膜という「構造」がなければATPは合成されません。しかも、電子の流れを膜に垂直なプロトンの流れに変化させるためには、電子伝達成分が膜の中に適切な位置・向きで配置されていなくてはなりません。このような構造の重要性こそが基質レベルのリン酸化にはない、酸化的リン酸化の特徴なのです。

そして、これは、後に述べる光合成でのATP合成の特徴でもあります。

呼吸における酸化的リン酸化がどのような機構によって起こっているのかは、長らく謎でした。その解明が遅れた原因の一つは、未知の機構を探し求めている研究者たちが、酸化的リン酸化でも基質レベルのリン酸化と同じような仕組みでリン酸化が起こっているだろうと信じ、一所懸命にATPが合成される手前の高エネルギー物質を探し求めていることにあります。そのような試みが全て失敗していく中で、イギリスのミッチェルという研究者が、そのような高エネルギー物質は存在せず、実際には、プロトン濃度の勾配という高エネルギー状態こそが酸化的リン酸化におけるATP合成の鍵である、という説を唱えたのです。

この説は、ATPの合成が化学的なプロトンの輸送と共役しているということから、化学浸透共役と呼ばれます。

このような、「状態」がエネルギーを持つ、という説は極めて斬新で、全ての人がすぐにこの仮説を受け入れたわけではありません。この仮説の最初の証明は、呼吸ではなく光合成のATP合成に関するもので、アメリカのヤーゲンドルフの実験が、化学浸透説の正しさを初めて証明しました。

## 2. 光合成電子伝達

光合成においてATPを合成する仕組みについて見ることにします。

光合成においても、呼吸と同様に電子伝達と共役してプロトンの濃度勾配を作り、それによりATPを合成します。しかし、大きく違うのは、呼吸の場合は解糖系とクエン酸回路によってNADHという還元力が供給されるのに対して、光合成の場合は、そのような還元力となるものがないことです。それどころか、植物は二酸化炭素を固定するために還元力を自ら作り出さなくてはならないのです。

そのため、呼吸鎖の電子伝達ではNADHから出発して酸素へと電子が移動するのに対して、光合成の電子伝達では、逆に水の分解（酸素の発生）から出発してNADPHというNADHにリン酸が1つ余計についた化合物へと電子が移動します。呼吸の場合は、酸化還元電位の順番に電子伝達成分が並んでいますから、最初のNADHさえ供給されれば、その後の電子伝達反応は放っておいても進行します。しかし光合成の場合は、出発点の酸化還元電位はプラスで、終着点の酸化還元電位はマイナスですから、そのままでは電子伝達が起こるはずがありません。

しかし、放っておいたら起こらない反応でもエネルギーを投入すれば進行します。ただ、今回の目的はATPを作ることですから、エネルギーといってもATPを使っては意味がありません。また、その他の物質からエネルギーを取り出すのであれば、呼吸と同じことになってしまいます。

光合成の光合成たるゆえんは、ここで光のエネルギーを使う点にあります。光合成では、エネルギーが投入されて酸化還元電位の勾配に逆らって電子が流れる部分が2つあります。つまり、光エネルギーを使う部分が2カ所あることとなります。そして、それ以外のところでは、反応は酸化還元電位がプラスになる方向に階段を下りるように反応が進むことがわかります。

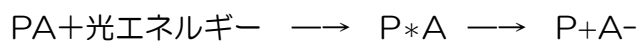
まず光合成の電子伝達の全体像を見ていきます。呼吸系での電子伝達の場合がミトコンドリアの内膜であったように、光合成でも電子伝達は葉緑体の内膜であるチラコイド膜において進行します。チラコイド膜の内部をルーメン、外部をストロマと呼びます。チラコイド膜には、電子伝達を行う3つのタンパク質複合体が埋め込まれており、それぞれ、光化学系Ⅱ、シトクロム $b_6/f$ 複合体、光化学系Ⅰ、と呼ばれています。光化学系Ⅱは、水から電子を受け取り（水が酸化される）、プラストキノンという物質に電子を渡します。水は酸化されると酸素になるので、ここで酸素が発生することになります。シトクロム $b_6/f$ 複合体はプラストキノンから電子を受け取り、シトクロム $c$ またはプラストシアニンというタンパク質に電子を渡します。最後に光化学系Ⅰはシトクロム $c$ またはプラストシアニンから電子を受け取り、フェレドキシンおよびFNRというタンパク質を介してNADP<sup>+</sup>に電子を渡してNADPHを作り、これが細胞の中での還元力として使われるのです。

この電子の流れを、前に説明した呼吸鎖における電子の流れと比較すると、とてもよく似ていることに気がつきます。まず、3つの複合体、そのうちの1つはどちらの電子伝達系においてもシトクロム複合体です。また、水と酸素は共通で、ユビキノンの代わりにプラストキノン、NADH/NAD<sup>+</sup>の代わりにNADPH/NADP<sup>+</sup>と、よく似た物質が配置されています。特に、キノンからシトクロム複合体を経てシトクロム $c$ （プラストシアニン）へという部分は、ほとんど同じです。ただ、両側は言わばねじれていて、呼吸鎖ではNADHとキノンがつながっていたのが、光合成では水/酸素がキノンとつながり、代わりにNADP<sup>+</sup>がシトクロム $c$ から電子を受け取ります。当然、この逆につながった部分、つまり2つの光化学系は、酸化還元電位から予想される方向とは逆方向に電子が流れることとなります。これが先ほどの「光エネルギーを使う部分が2カ所ある」という部分です。光エネルギーを利用することにより通常の酸化還元反応の方向に逆らって電子を運ぶこの光化学系こそが、光合成反応のエッセンスと言ってよいでしょう。この光エネルギーを電子の流れに変換する部分である光エネルギー変換については、次の3. と4. で紹介します。一方、電子の流れをプロトンの濃度勾配に変えてさらにATPを合成する部分については、光合成でも呼吸でもほとんど変わりません。この部分については5. で説明します。

### 3. 光から電子へ

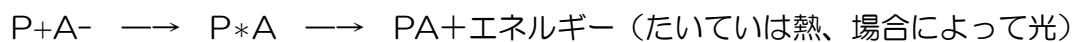
アインシュタインがノーベル賞を受けた受賞理由は光電効果の理論的解明です。光電効果というのは、物質が光を受けた際に電子を放出する現象のことです。この光電効果と同じように、光のエネルギーが電子の移動を引き起こすのが、光合成における**電荷分離**の反応です。

葉の細胞の葉緑体の中で数多くの光合成色素（クロロフィル：葉緑素）が集まって光を吸収する役割を果たすものを、アンテナ（集光装置）と呼びます。アンテナで集められた光のエネルギーは、反応中心のクロロフィルに集められます。色素などがエネルギーを持った状態を励起状態と言いますが、この励起された反応中心が、元のエネルギー状態（基底状態）に戻る時に電子を放出するのです。電子は、近くにある電子受容体が受け取ります。ですから、電子受容体は還元される一方、反応中心クロロフィルは基底状態に戻るといっても完全に元の状態に戻るのではなく、電子を失って酸化されることとなります。つまり、反応中心クロロフィルをP、励起された反応中心クロロフィルをP\*、電子受容体をAとすると、



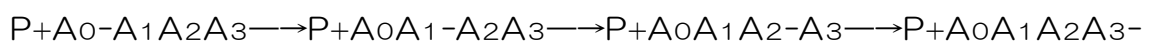
となります。最初は、単にPAとなっていて、電荷を持っていない状態だったのが、最後には、プラスとマイナスの電荷が出現しています。これが、電荷分離と言われるゆえんです。

ここで生じた電子を使って電子伝達反応を進めたいところなのですが、一つ問題があります。世の常で、プラスとマイナスは引き合いますから、2つの電荷は黙っていると元の鞘に収まってしまうのです。



という電荷の再結合が起きるわけです。この場合、分離した電荷が持っていたエネルギーは放出されるのですが、たいていは熱として無駄になり、場合によっては、そのエネルギーによって光合成色素やタンパク質がダメージを受ける場合すらあります。実はこのような電荷の再結合は、太陽電池や人工光合成の試みにおいても重大な問題で、無駄な再結合をいかに避けるかが腕の見せ所となります。

実際の光合成において電荷の再結合を避けるためにとっているのは、「馬の鼻面にニンジンをつぶら下げる作戦」とでも呼びたいようなものです。要は、分離したマイナス電荷が反応中心のプラス電荷と再結合するのを避けるためには、より魅力的な行き先を用意してやればよいわけです。そこで、電子受容体を1つだけでなくいくつも置いておいて、電子がそこを順番に流れていくうちに、元に戻れなくなるようにします。



といった具合です。電子が実際にどの程度の速度で移動するかは、主に、

(1) 電子をやり取りする2つの物質の酸化還元電位の差 (2) 移動する距離  
によって決まります。したがってA<sub>0</sub>に電子がいる時に、A<sub>1</sub>という電子受容体がA<sub>0</sub>のごく近傍にあれば、電子は、Pに戻るより先にA<sub>1</sub>に動いてしまいます。同様にして、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>を配置しておけば、電子を言わば先へ先へとおびき出すことができます。この際に、電子伝達が自発的に進行

するためには、酸化還元電位は順番にプラスの方へ大きくなっていなければなりません。逆に言えば、電子が先に行けば行くほど戻るのは困難になるわけです。このようにして、分離した電荷を再結合させずに電子の流れの出発点として役立てることができるのです。

このような電子の流れの速度は様々ですが、例えば、最初の電荷分離の反応などは、数ピコ秒（ $10^{-12}$ 秒）程度で起こります。1ピコ秒というのがどの程度の時間かということ、光の速度は秒速30万kmですから、その速度を誇る光が0.3mmしか進めない時間です。一つ注目しておかななくてはならないのは、このような速い反応は、タンパク質複合体の内部で行われるということです。酸化還元反応は、水に溶けたタンパク質同士によっても起こりますが、その場合は、いわゆる化学反応速度論によれば2つのタンパク質の濃度の積が反応速度を決めることとなります。つまり、速い反応速度のためには、タンパク質の濃度が非常に高くなくてはならないのです。しかし、それではピコ秒といった速い反応を達成することは不可能なので、複合体の内部にあらかじめ電子伝達成分を、決まった位置、決まった角度に配置しておくわけです。

#### 4. 2つの光化学系とシトクロムb<sub>6</sub>/f複合体

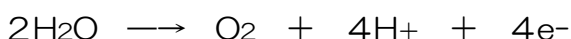
それでは、実際に光エネルギーによって電子移動を行う光化学系の仕組みはどうなっているのでしょうか。光化学系には、水を分解して酸素を発生する光化学系Ⅱと、プラストシアニンを酸化してNADPHを作る光化学系Ⅰがあります。

##### A 光化学系Ⅱ

光化学系Ⅱは、アンテナの部分LHCⅡ（光化学系Ⅱの反応中心複合体に結合するアンテナ）を除いても、30種類以上のタンパク質に、40分子以上のクロロフィル、2分子のフェオフィチン（これはクロロフィルの中心にマグネシウムがない色素です）、カロテノイドといった光合成色素、脂質の仲間のプラストキノン、そしてマンガン、カルシウム、鉄といった金属を結合した巨大な色素タンパク質複合体です。光化学系としての機能を果たすために、極めて多くの分子の働きが必要であることがわかります。

反応中心のP680は、2分子のクロロフィルからなります。アンテナ色素が吸収した光エネルギーがこのP680に伝えられると、P680は電子を放出して酸化型であるP680<sup>+</sup>になります。放出された電子はP680のすぐ上にある2分子のフェオフィチンのうちの片方に飛び、さらに上の2分子のプラストキノンの片方であるQ<sub>A</sub>に行きます。Q<sub>A</sub>から次にもう1分子のプラストキノンのQ<sub>B</sub>に電子が渡ります。Q<sub>B</sub>は1つ目の電子を受け取ってQ<sub>B</sub><sup>-</sup>になり、さらにもう1電子を受け取ってQ<sub>B</sub>2<sup>-</sup>になると水素イオン（プロトン、H<sup>+</sup>）を2つくっつけて還元型のプラストキノンであるプラストキノール（PQH<sub>2</sub>）の形になって複合体からはずれません。空いたところには、再び酸化型のプラストキノン（PQ）が入って元の状態に戻ります。このようにして、反応中心から伝達された電子は還元型のプラストキノンの形で次のシトクロムb<sub>6</sub>/f複合体へと送られます。

一方、酸化されたP680は、反応中心を構成するタンパク質の特別なチロシン残基であるZから電子を引き抜きます。そして、Zはさらにマンガン4原子とカルシウム1原子からなるマンガククラスター（クラスターは複数のものがかたまっている状態）から電子を引き抜きます。このマンガククラスターで水が分解されるのですが、水が分解されて酸素になる反応は、



と表すことができます。つまり、1分子の酸素を発生させるためには、2分子の水が分解されて4つの電子が引き抜かれることが必要だということです。

光化学系Ⅱは水を酸化してプラストキノンを還元するので、酵素として表現すると「水/プラストキノン酸化還元酵素」ということになります。水を分解して酸素が発生する反応というのは、そう簡単に起こる反応ではありません。生物界広しといえども、この反応を起こすことができるのは光合成の光化学系Ⅱだけです。この反応は、水を酸素に酸化するという反応ですから、水よりもさらに強い酸化剤が必要で、それがP680+であり、Zであり、マンガクラーであるのです。しかし、このことは、これらの強い酸化剤が一步間違えば水以外の生体物質を酸化して破壊してしまう危険性をはらんでいることを意味します。実際に、光化学系Ⅱは、強すぎる光を受けた時にいちばん壊れやすい部位でもあります。光化学系Ⅱは、このように環境ストレスによって阻害されやすい部位で、また水を分解するマンガクラーは、光化学系の中で完全に構造が決定できていない部位でもあります。

## B 光化学系Ⅰ

光化学系Ⅰを光化学系Ⅰを酵素的に表現すれば「プラストシアニン/フェレドキシン酸化還元酵素」ということになります。

反応中心のP700は、P680と同じようにクロロフィル2分子からなっています（正確に言うとクロロフィルaとその異性体クロロフィル a'からなる）。P700にアンテナ色素からエネルギーが渡ると、電子が別のクロロフィルであるA<sub>0</sub>に飛んで、P700は酸化されてP700+になります。電子はさらにA<sub>0</sub>からフィロキノンという、プラストキノンと類似した物質であるA<sub>1</sub>、次に3つの鉄イオウクラスターF<sub>X</sub>、F<sub>A</sub>、F<sub>B</sub>を渡っていきます。鉄イオウクラスターというのは、鉄とイオウがタンパク質のシステイン残基に結合したもので、F<sub>X</sub>、F<sub>A</sub>、F<sub>B</sub>の場合は、それぞれ、4原子のイオウと4原子の鉄がサイコロのような構造を作っています。この鉄イオウクラスターまで来た電子は、フェレドキシンという、やはり鉄イオウクラスター（ただし、こちらは2原子のイオウと2原子の鉄からなる）を含むタンパク質に渡されます。植物の細胞の中では、二酸化炭素の固定（還元）反応の他にも、窒素を有機物に取り込む反応（窒素同化反応）などに還元力が使われますが、このフェレドキシンは、そのような際に還元剤として使われます。

光化学系Ⅰの場合は、酸化されて生じたP700+もさほど強い酸化剤ではありません。ですから、P680+のように他の生体成分を破壊してしまうといった心配はありません。しかし、電子を受け取った鉄イオウクラスターの方はかなり強い還元剤となりますから、例えば酸素を還元することができます。酸素は還元されるとスーパーオキシドなどの活性酸素を生じますから、これが周囲の物質に害を与える可能性があります。光が弱い時には酸素に電子が渡る可能性は小さいのですが、二酸化炭素固定反応が止まって還元力が余ってしまったり、光が強すぎた場合は、酸素が還元されて活性酸素を生じます。

光合成では、酸化還元電位の異なる2つの光化学系を組み合わせることにより、水の酸化とNADPHの還元を両立させています。そのため、酸化還元電位の低い光化学系Ⅰではその還元力の強さが場合によって危険をもたらす、酸化還元電位の高い光化学系Ⅱではその酸化力の強さが障害の原因となりうる、というわけです。

## C シトクロムb<sub>6</sub>/f複合体

2つの光化学系反応中心複合体は、それぞれ水/プラストキノン酸化還元酵素とプラストシアニン/フェレドキシン酸化還元酵素でしたが、それをつないで、プラストキノン/プラストシア



ニ酸化還元酵素として働く複合体がシトクロム $b_6/f$ 複合体です。

光化学系ⅠやⅡと比べると、タンパク質以外の成分は数が少ないのですが、意外なことに複合体にはクロロフィル $a$ と $\beta$ -カロテンが1分子ずつ含まれていました。シトクロム $b_6/f$ 複合体が行う反応は光エネルギーを使う反応ではありませんから、何のために色素が結合しているのかよくわかりません。何か光環境に応じて活性などを調節しているのかもしれませんが、これからの研究課題です。

他にも予想外のことがありました。シトクロムというのは、クロロフィルと似たような構造のヘム（中心にはマグネシウムの代わりに鉄が入ります）を結合したタンパク質です。シトクロム $b_6/f$ 複合体という名前が付いているぐらいですから、複合体の中にヘム $b$ とヘム $f$ が存在しているのは元からわかっていたのですが、その他にヘム $X$ という正体のわからないシトクロムが存在していました。このヘム $X$ の役割についても、まだ決定的なことはわかっておらず、機能の解明が待たれます。シトクロムの他には、光化学系Ⅰのところにも出てきた鉄イオウクラスターがシトクロム $b_6/f$ 複合体の中で電子を運ぶことがわかっています。このシトクロム $b_6/f$ 複合体の電子伝達の面白いところは、還元型のプラストキノンからの電子が2つの経路に分かれて、1つは鉄イオウクラスターからシトクロム $f$ を経てプラストシアニンに渡る一方、もう1つの電子は2つのシトクロム $b$ を経てもう一度プラストキノンに戻っていく点です。この部分はプロトンの濃度勾配を作るために重要な役割を果たします。

#### D プラストシアニンとシトクロム $C_6$

最後に、シトクロム $b_6/f$ 複合体と光化学系Ⅰを結ぶプラストシアニンについて、少しだけ触れておきましょう。このプラストシアニンは、チラコイド膜の袋の内側に存在する小さなタンパク質で、電子のやり取りをするために銅を結合しています。陸上植物では、この役割を果たすのはプラストシアニンなのですが、一部の藻類やシアノバクテリアではシトクロム $C_6$ というタンパク質がプラストシアニンの代わりに務めます。シトクロム $C_6$ は、他のシトクロムと同じく、鉄を中心を持ったヘムというクロロフィルに似た分子をタンパク質に結合していて、これで電子のやり取りをします。面白いことに、一部の藻類では、プラストシアニンとシトクロム $C_6$ を両方持っていて、条件によってどちらを使うかを切り替えることができます。つまり、銅がたくさんあって鉄が欠乏した条件では、銅を持つプラストシアニンを使い、逆に銅が欠乏して鉄ならばある、という条件では、鉄を使うシトクロム $C_6$ を使うというわけです。このような調節のために、金属の濃度によってタンパク質の量を変える仕組みがあることがわかっています。

## 5 プロトンの濃度勾配を作る

プロトンの濃度の勾配を利用したATP合成の中身を見ていきましょう。最初に、なぜ電子が流れるとプロトンが運ばれるのかを考えましょう。光合成の電子伝達を見ると、光化学系Ⅱで水が分解される時にプロトンが放出されます。また、光化学系Ⅰからフェレドキシンを経て $NADP^+$ が還元される時に、プロトンが吸収されます。水の分解はチラコイド膜の内側（ルーメン側）で、 $NADP^+$ の還元はチラコイド膜の外側（ストロマ側）で起きますから、結果として最後の収支だけを見ると、プロトンは外から中へと運ばれることになります。しかし、これだけではありません。もう1カ所、キノンが電子を運ぶところにもミソがあります。

光合成の電子伝達では、プラストキノンという物質が光化学系Ⅱとシトクロム $b_6/f$ 複合体との間の橋渡しをします。キノンという物質は、亀の甲の上下に酸素がくっついた形をしていて、

プラストキノンはこれに長い炭化水素のしっぽがくっついていて、プラストキノンは電子を2個まで受け取ることができます。電子を1つ受け取るとプラストセミキノラジカルになり、さらにもう1つ電子を受け取ると、そこでプロトンとくっついてプラストキノールになります。実は、光化学系Ⅱの中の $Q_A$ 、 $Q_B$ という電子受容体も、本体はプラストキノンなのです。

$Q_A$ の場合は、タンパク質との相互作用により、電子を1つしか受け取らず、また通常の条件ではタンパク質からはずれることもありません。一方、 $Q_B$ は電子を1つ受け取っただけでは、次にその電子を伝えることをせず、もう1つの電子を受け取って還元型のプラストキノールになると、チラコイド膜の中に溶け出ていくのです。もともとの部位には、今度は、チラコイド膜に溶けていた酸化型のプラストキノンが結合して、再び $Q_B$ として働くことになります。

電子とプロトンを受け取ったプラストキノールは、チラコイド膜の中を拡散して、シトクロム $b_6/f$ 複合体のプラストキノール酸化部位( $Q_o$ )に結合し、電子2個を渡すと、プロトン2個を放出してプラストキノンになってチラコイド膜の中に戻ります。

この過程のどこがミソかというと、光化学系Ⅱの $Q_B$ 部位がチラコイド膜の外側に近いところにあるのに対して、シトクロム $b_6/f$ 複合体のプラストキノール酸化部位( $Q_o$ )は、チラコイド膜の内側近くにあるという点です。つまり、電子を受け取ってプロトンとくっつける場所は外側で、逆に電子を渡してプロトンを出す場所は内側ですから、電子が流れることによって、プロトンがチラコイド膜の外側から内側へと運ばれることになるわけです。プロトンは正の電荷を持っているので、一種の油の層であるチラコイド膜を通過するのが困難なのですが、プラストキノールの中では電子の負の電荷と打ち消しあいますから、プラストキノールという形を取れば膜の中を移動することができるのです。

さて、プラストキノンは電子2個とプロトン2個を結合することによってプラストキノールになるわけですから、この過程で運ばれるプロトンの数は、電子1個あたり1個のはずです。

しかし、実はもう一つ仕掛けがあって、運ばれるプロトンの数は2倍になっています。シトクロム $b_6/f$ 複合体のプラストキノール酸化部位( $Q_o$ )にプラストキノールがたどりつくと電子を渡すわけですが、その際に、1つの電子は鉄イオウクラスターに渡され、ここからシトクロム $f$ を経てプラストシアニンへと渡ります。しかし、もう1つの電子は、そのような通常の光化学系Ⅰへの電子の流れに乗らず、シトクロム $b_{6L}$ からシトクロム $b_{6H}$ を経てプラストキノン還元部位( $Q_i$ )に結合したプラストキノンに渡されるのです。このプラストキノン還元部位( $Q_i$ )は、プラストキノール酸化部位( $Q_o$ )とは異なってチラコイド膜の外側に位置しています。還元部位に結合していたプラストキノンは電子を2個受け取るとプラストキノールとなってチラコイド膜に溶け出て、再びプラストキノール酸化部位( $Q_o$ )へと向かうのです。つまり、光化学系Ⅱから光化学系Ⅰへという直線的な電子の流れの他に、シトクロム $b_6/f$ 複合体とプラストキノンによって構成される環状の電子の流れが存在し、直線的な電子の流れだけの場合に比べて2倍のプラストキノールが動き、2倍の電子によって2倍のプロトンが運ばれることになるのです。

このような環状の電子の流れをキノン回路といいます。

実はキノン回路は、それ単独では「自発的」には進行しないのです。直線的な電子伝達は、酸化還元電位に従った自発的に起こる反応なので、これと共役することでキノン回路は回っているのです。共役というのは、本来はエネルギー的に起きにくい反応を、起こりやすい反応と組にして進行させることをいいます。例えば、チラコイド膜を隔ててプロトンを輸送するのも、濃度勾配に逆らうことになりやすいため、自発的に起こる電子伝達と協役することによって初めて起こる

反応です。結局、自発的に起こる直線的な電子伝達にキノン回路を共役させることによってプロトンを余分に運んでいることとなります。

具体的なメカニズムはどうなっているかということ、直線的な電子伝達が起こることによって複合体のタンパク質の立体構造が言わば一度たわめられます。そうすると、キノン回路に電子が流れるようになり、流れたあとは、また元の立体構造に戻るようになります。

## 6 ATPの合成

プロトンの濃度勾配から実際にATPを作る部分を見てみましょう。ATPは合成するより分解する方が進みやすい反応ですから、当然ATPの合成は自発的には進行しません。ですからこの反応も共役反応の一種で、プロトンの濃度勾配があって初めて進行することになります。

ATP合成酵素は、膜に埋まった部分F<sub>0</sub>（エフオー）と、膜から突き出している部分F<sub>1</sub>からなり、それぞれ複数のサブユニットからなっています。

膜から突き出している部分F<sub>1</sub>は、 $\alpha \cdot \beta$ という2種類のサブユニットが3個ずつ組み合わさったものが主要な部分を構成しています。この他に、 $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ というサブユニットもありますが、これらは1個ずつです。ATPを合成する触媒部分は $\alpha \cdot \beta$ サブユニットが形づくる部分にあることがわかったので、酵素1個あたりに触媒部位は3カ所あることとなります。わざわざ触媒部位が3カ所あるのであれば、それらは皆働いているのでしようが、その一方で、 $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ サブユニットは1個ずつしかないので、3カ所の触媒部位は $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ に関して不平等な立場にあることになり、もし、 $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ が何らかの働きをしているのであれば、3つの触媒部位のうち、 $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ の近くにあるものはよいのですが、 $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ と離れている残り2つの触媒部位は十分に働けなくなることが予想されます。

アメリカのポイヤーという研究者は、この疑問に対して非常に斬新なアイデアを提出しました。 $\alpha \cdot \beta$ の3つの組が $\gamma \cdot \delta \cdot \epsilon$ に対してぐるぐる回転し、3カ所の触媒部位が順番に働いて、ATPを合成しているのではないかと考えたのです。

このアイデアが出されたのは、1982年のことです。その際、「順番に働いて」という部分は、まあ、多くの人々が納得したのですが、「ぐるぐる回転し」という部分は、あまりに斬新すぎて一般的に受け入れられるには至りませんでした。ところが1994年になって、イギリスのウォーカーという人が、ATP合成酵素を結晶化しX線結晶解析によってその3次元構造を解いてみると、 $\alpha \cdot \beta$ の3つの組が丸い球を形づくる中に $\gamma$ サブユニットが突き刺さっているという、いかにも「回転しますよ」と言わんばかりの形をしていたのです。10年以上を経てポイヤーのATP合成酵素回転説は一挙に市民権を得て、ポイヤーたちは1997年にノーベル賞を受賞しました。しかし、結晶構造だけからでは、実際に酵素が回転するのかどうかは確かめることはできません。ATP合成酵素が実際に回転しているという点については、日本の研究グループの手によって証明がなされました。

なお、通常の酵素と同じで、ATP合成酵素もATPの合成と分解の両方の反応を触媒します。つまり、プロトン濃度勾配（とADP）があればATPを合成しますが、逆に、ATPがあって、プロトン濃度勾配がない場合は、ATPを分解してプロトンを輸送します。ですから、ATP合成酵素は、ATPのエネルギーを利用するプロトンポンプとしても働くのです。

では、ATP1分子を作るのにプロトンがいくつ必要なのでしょう。

実は、この基本的なことがよくわかっていないのです。一昔前の教科書には、「3つのプロトンがF<sub>0</sub>の部分を通るとATPが1分子できる」と書いてありました。その後、「どうも、プロトン4つでATPが1分子できるのではないか」という説が有力になりました。F<sub>0</sub>部分はaとbサブユニットが作る軸構造と、cサブユニットが作るリング構造からなります。このcサブユニットのリング構造が、言わば膜に穴を開けており、ここをプロトンが通る、と考えられます。穴と言っても、そこをすかさずとプロトンが通るのではなく、あくまでcサブユニットに結合した状態でプロトンは移動するので、いくつプロトンが通るかはcサブユニットの数によって決まると考えられます。

F<sub>1</sub>の $\alpha \cdot \beta$ サブユニットが3つずつ存在することを考えると、F<sub>0</sub>のcサブユニットが12個であれば、 $\alpha \cdot \beta$ のペア1組あたり4個が対応することになります。とすれば、cサブユニット1個がプロトン1個に対応すると考えると、4プロトンで1ATPという比率をよく説明できます。ところが、これでめでたしめでたしと思っていたところ、葉緑体のF<sub>0</sub>部分の構造解析結果が発表され、そこではcサブユニットは14個であったのです。しかも、酵母や大腸菌のATP合成酵素ではこれが10個、ある種の細菌では9個、シアノバクテリアの場合は14個から15個と生き物によっても異なっていました。

生物種によってプロトンとATPの比率が異なるのか、それとも、cサブユニットの数とは全く違うメカニズムでプロトンとATPの比率が決まっているのか、現状はまだ混沌としており、決着するまではもう少し研究が必要のようです。

## 6. 二酸化炭素の固定

### 1 カルビン回路

光合成であれ、呼吸であれ、電子伝達によって作ったATPとNADPHは生体内のエネルギー源と還元力として使われますが、植物の場合、その最大の使い道は二酸化炭素を有機物に固定する反応です。光合成の産物の一つがデンプンであることは古くから知られていましたが、デンプンのような複雑な物質が二酸化炭素から直接合成されるはずはありません。おそらく、二酸化炭素からまず単純な有機物が合成され、それが少しずつ複雑な化合物に変化していった最終的にデンプンになるのだろうということは、予想されていました。その道のりの解明には、実は戦争が大きく関わっています。第二次大戦中、アメリカでは、多くの予算、物資、人材が、原子爆弾の開発に向けられました。その過程で、核物理学をはじめとする原子力関連の学問分野は急速に進歩し、また核関連施設が多く建設されました。そして戦争が終結すると、それらの知識と施設の一部は一般にも利用できるようになったのです。その際に光合成の研究に使われたのが放射性同位元素でした。

二酸化炭素がある物質になり、それが別の物質になる、という一連の動きを調べようと思った時に、二酸化炭素の炭素の部分に何らかの目印をつけることができれば、その目印を追いかけることにより二酸化炭素の動きを明らかにできます。しかし、炭素というのは一つの原子ですから、別のものを目印としてくっつける、という方法をとることができません。化学的に別の元素なり物質なりをくっつけたら、それはもう二酸化炭素ではなくなってしまいます。そこで、考えられたのが放射性同位元素の利用です。

原子炉の壁には、核反応によって質量数が14の炭素ができます。この $^{14}\text{C}$ はいわゆる放射性同位元素というもので、化学的には炭素なのですが、普通の炭素 $^{12}\text{C}$ （質量数が12）と違って原子としてより重く、さらに重要なことには一定の割合で「崩壊」という現象を起こして、その際に放射線を出します。放射線自体は目には見えませんが、X線用のフィルムなどを感光させますから、フィルムをしばらく密着させることによってどこに放射性同位元素があるかを検出することができます。つまり、通常のコ二酸化炭素の代わりに、この $^{14}\text{C}$ を持ったコ二酸化炭素を混ぜておけば、化学反応の進行はそのままでありながら、「今どこにその炭素がいるのか」ということを、放射線を検出することによって追いかけることができるわけです。

ただ、実際の実験を植物の葉っぱで行おうとすると実験に時間がかかるので、単細胞の緑藻であるクロレウが実験に使われました。

クロレウを培養している培養液に $^{14}\text{C}$ を含むコ二酸化炭素をぶくぶくと通気して、短時間光を当てて光合成をさせてから、細胞を殺して光合成を止め、有機物を抽出してどの化合物に目印である $^{14}\text{C}$ が入ったかを見ます。その際に、光合成をさせる時間をごく短い時間から少しずつ長くして実験を行うことによって、時間的経過も追いかけることができます。つまり、非常に短い時間で目印の入る化合物はコ二酸化炭素が最初に取り込まれた化合物であり、より長い時間を経て初めて目印が入る化合物は、何段階かの化学反応の結果できた化合物であると考えることができます。アメリカのカルビンたちのグループはこのようにして、コ二酸化炭素は最初に炭素を3つ含む化合物である3-ホスホグリセリン酸（PGA）という有機物に固定され、それがさらにより複雑な化合物に変化していくコ二酸化炭素固定経路を明らかにしたのです。この経路は、発見者の名前をとってカルビン回路、またはカルビン・ベンソン回路と呼ばれています。

さて、このカルビン回路の中身を少し見てみましょう。最初の産物は炭素3つを含むPGAだったわけですから、最初の反応は、炭素2つを含む化合物に炭素1つを含むコ二酸化炭素がくっつく反応であると予想されます。しかし、実は違いました。

実際には、炭素5つを含むリブローズ1, 5-ビスリン酸（RuBP）という糖（正確にはリン酸がついているので糖リン酸）に炭素がくっつき、これが、PGA2分子になっていたのです。5+1=2×3ということですね。この最初の反応を触媒する酵素が、2. で詳しく紹介するルビスコです。名前が「回路」となっていることからわかるように、このカルビン回路も、反応が1回転して元に戻るようになっています。ただし一本道ではなく、何か所かで分岐のあるかなり複雑な反応系です。しかし、ここでは細かい点は省き、光エネルギーによって作られたATPと還元力のNADPHがどのように使われるか、という点だけに注目しましょう。

その場合いちばん簡単な見方が、回路をルビスコが触媒するコ二酸化炭素とRuBPの反応と、使ったRuBPを補充する反応に分けることです。前者の反応は狭い意味でのコ二酸化炭素固定反応なのですが、この反応には、ATPもNADPHも使われません。ATPとNADPHを必要としているのは、後者のPGAからRuBPを再生する経路なのです。

実際には、まず最初の産物であるPGAから1, 3-ビスホスホグリセリン酸という有機酸を作る際にATPが使われ、次いで1, 3-ビスホスホグリセリン酸をグリセルアルデヒド3-リン酸という糖（トリオースリン酸）に還元するために、NADPHが使われます。この後色々な反応を経て、最後にリブローズ5-リン酸という糖からRuBPを再生する際にATPが使われます。いわば、カルビン回路の大部分の反応は、ATPとNADPHを使ってRuBPを合成してルビスコの触媒する反応のお膳立てをするのが目的である、と言ってもよいでしょう。

（福永注：二酸化炭素がカルビン回路で、グリセルアルデヒド3-リン酸 [GAP：GAP の分子式=C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P] という炭素3個の糖に固定され、この物質がデンプンの材料となる。そして、カルビン回路のこの箇所からデンプン合成のプロセスが分岐し、GAPからグルコースを経て、デンプンが合成される。デンプンは炭素6つを含む糖がお互いにつながったものなので、葉緑体の中では、まずトリオースリン酸 [GAP] が炭素6つの糖に変えられ、次にそれらが重合して、つまりお互いにつながり合わされて、デンプンになる）。

このカルビン回路は、基本的に酵素と基質の反応によって進みますから、試験管の中でも、光がなくても進むはず。ところが実際には、暗いところではカルビン回路は回りません。この理由は、カルビン回路の中のいくつかの酵素が活性の調節を受けていることによります。カルビン回路を形成する十数個の酵素反応の中で、グリセルアルデヒド3-リン酸デヒドロゲナーゼ、フルクトース1，6-ビスホスファターゼ、セドヘプツロース1，7-ビスホスファターゼ、ホスホリブプロキナーゼの4つの酵素は、夜間には活性が低下しています。

## 2 ルビスコと光呼吸

RuBPに二酸化炭素をくっつける反応を触媒する酵素がルビスコです。ルビスコ (Rubisco) は、正式名称がリブロース1，5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼという長い名前の酵素で、あまりに長いのでルビスコという略称付けられました。

このルビスコという酵素は、生命現象を支える数ある酵素の中でもとてつもなく変わった酵素です。普通、酵素と言えば「生体触媒」と言われるぐらいで、わずかな量で反応を進めるのが普通です。ところがルビスコの量は、葉の全タンパク質の約3割を占めるのです。藻類の間には、カルボキシソームという構造体を細胞の中に持つものがありますが、このカルボキシソームの主成分はルビスコで、ほとんどルビスコの固まりといってもよいようなものです。実際に、ルビスコは地球上でいちばん存在量の多い酵素だと言われています。

では、なぜそのようにたくさんの量が必要なのでしょう。これは、ルビスコの酵素にあるまじき活性の低さに原因があるようです。一般の酵素は、1つの触媒部位において基質との反応を1秒間に100回から1000回行うことができます。ところがルビスコの場合は、1つの触媒部位で二酸化炭素の固定反応は1秒間に3回程度しか起こりません。その遅さは一目瞭然です。

しかも、その割りに図体は大きいのです。高等植物のルビスコの場合、分子量約5万5000の大型サブユニットが8個と分子量が1万5000の小型サブユニットが8個で1つの複合体を形成していますから、合計の分子量は56万という巨大複合体です。ただ、大型サブユニット1つに触媒部位を1つ持ちますから、触媒部位あたりの分子量は7万になります。それでもかなり大きいですね。

さらに状況を悪くしているのが、ルビスコが酸素との反応性も持つことです。ルビスコの正式名称の最後の部分はカルボキシラーゼ/オキシゲナーゼということでしたが、カルボキシラーゼは二酸化炭素をくっつける酵素の意味で、オキシゲナーゼは酸素をくっつける酵素の意味です。つまり、二酸化炭素の反応を触媒すると共に、酸素との反応も触媒する二重の機能を持つ酵素なのです。RuBPに二酸化炭素をくっつけると炭素3つを持つPGA2分子になりましたが、RuBPに酸素をくっつけると、PGAと炭素2つを持つ2-ホスホグリコール酸が生じます。PGAの方はカルビン回路でそのまま使えるのですが、2-ホスホグリコール酸の方は使い道がありません。それどころか、この2-ホスホグリコール酸はカルビン回路の酵素の阻害剤になると言われています。

仕方がないので、**光呼吸**という極めて複雑な回路により、PGAに戻してカルビン回路で再利用できるようにするのですが、その反応のためにはエネルギー源としてATPに加え還元力と酸素が必要です。しかも、この過程でRuBPだった炭素の1割は二酸化炭素になってしまいます。光呼吸という名称は、反応の際に酸素を吸収して二酸化炭素を放出するところが、呼吸の反応と似ているために付けられたのですが、呼吸がエネルギーを生み出す反応であるのに対して、光呼吸はエネルギーを消費してしまいます。せっかく光エネルギーを利用して作ったATPと還元力を消費し、さらには固定した炭素の一部を二酸化炭素に戻してしまうのですから、光呼吸は、二酸化炭素を固定する効率という面から見ると、光合成の足を引っ張る反応だということになります。

光呼吸は、実際には、葉緑体、ミトコンドリア、ペルオキシソームという3つの細胞小器官にまたがって起こる十数の反応からなる複雑な回路です。それだけの複雑な仕組みを作って光合成の足を引っ張る理由は何か、という点に関しては、いくつか仮説が提出されました。1つは、「しょうがない」仮説です。ルビスコが二酸化炭素と反応するか、酸素と反応するかは純粋に競争で決まります。二酸化炭素濃度に対して酸素濃度の比率が上がれば光呼吸は大きくなり、酸素の比率が下がれば光呼吸は小さくなります。二酸化炭素固定が出現した当時の地球の大気は、二酸化炭素濃度は高く酸素濃度は低かったはずですから、別に何もしなくても、光呼吸のような反応はほとんど起こらなかったはずで、その時に進化したルビスコが、現代の高い濃度の酸素と反応してしまうのはしょうがないので、せめて酸素との反応の結果できてしまう2-ホスホグリコール酸をPGAに戻すしかない、という説明です。

2番目の仮説は、光呼吸の複雑な経路の途中でできる様々な物質は実は必要なのではないか、というものです。ただ、C<sub>4</sub>植物などは光呼吸をしませんので、この仮説はあまり説得力がありません。

3つ目の仮説は、実は無駄をすることに意味があるというものです。光が強すぎる時など、エネルギーが余って細胞にかえって害が生じそうな場合に、そのエネルギーを無駄に使うことによって細胞を守っていると考えられるわけです。光呼吸に必要な酵素の1つであるグルタミン合成酵素をたくさん作る植物では、普通の植物が害を受けるような強い光の下でもうまく育つという実験結果があるので、案外この仮説が正しいのかもしれませんが。

\*\*\*\*\*

参考資料：2012年5月のレポートの一部を以下に再録します。出典はHPを検索して当時のレポート本文を参照してください。

## 7. 呼 吸

[1] 生物は、光合成によって作られた、食物から、エネルギーを得る。  
生物は、消化過程で、食物をグルコースに変換する。

グルコースは、細胞のサイトソル（細胞質ゾル）で起こる、解糖系で、3炭素化合物のピルビン酸に変換される。

ピルビン酸分子は、好氣的な細胞呼吸か、嫌氣的な発酵によって、代謝される。

正味の結果として、エネルギーは、ATP 分子に“捕獲”されて、生細胞の活動のエネルギー源となる。

■細胞呼吸： ●完全な酸化●廃棄物は、 $H_2O$ 、 $CO_2$  ●捕獲されるエネルギーは、32分子のATP。  
細胞呼吸は環境中の $O_2$  を利用し（好氣的代謝）、一連の代謝経路を通して、ピルビン酸分子を2分子の $CO_2$  にまで、完全に変換する。

その過程で、ピルビン酸の共有結合に保存されている、多量のエネルギーが放出され、ADP とリン酸からのATP 合成に用いられる。

■発酵： ●不完全な酸化●廃棄物は、有機化合物（乳酸かエタノール）●捕獲されるエネルギーは、2分子のATP。

発酵は $O_2$  を利用しない（嫌氣的代謝）。

発酵により、ピルビン酸は、乳酸か、エチルアルコール（エタノール）に変換される。

これらは、未だ、比較的エネルギーに富む分子である。

グルコースの分解は不完全なので、発酵によって、放出されるエネルギーは、細胞呼吸によって、放出されるエネルギーに比べて、遥かに小さい。

## 〔2〕エネルギーの産生代謝経路は、 $O_2$ があるか、ないかで、異なる。

細胞のエネルギー獲得過程は、 $O_2$ があるか、ないかで、異なる代謝経路の組み合わせを用いる。

■ $O_2$  が、電子の最終受容体として、利用可能な場合は、4つの経路が働く。

まず、前出の解糖系が働き、次に、まとめて細胞呼吸と呼ばれる、3つの経路が続く。

すなわち、ピルビン酸酸化、クエン酸回路、電子伝達鎖である。

■ $O_2$  が、利用できない場合は、ピルビン酸酸化、クエン酸回路、電子伝達鎖は、機能せず、解糖系によって生じた、ピルビン酸は、発酵によって、代謝される。

■解糖系、ピルビン酸酸化、クエン酸回路、電子伝達鎖の代謝経路は、細胞内の異なる部位で起こる。

原核生物： [細胞質中] ⇒ 解糖系、発酵、クエン酸回路

[細胞膜上] ⇒ ピルビン酸酸化、電子伝達鎖

真核生物： [ミトコンドリア外] ⇒ 解糖系、発酵

[ミトコンドリア内] ⇒ 内膜： 電子伝達鎖、

マトリックス： ピルビン酸酸化、クエン酸回路

■解糖系： 解糖系は、細胞のサイトソル（細胞質ゾル）で起こる。

解糖系により、6炭素のグルコースは、3炭素のピルビン酸に変換され、少量のエネルギーを産



生するが、CO<sub>2</sub> は産生しない。

解糖系では、グルコース分子の炭素と水素の間の、共有結合の幾つかが、酸化されて、この糖質に保存されているエネルギーの一部が、放出される。

1分子のグルコースが、10種類の酵素によって触媒される反応を経た後の、解糖系の最終産物は、2分子のピルビン酸、正味2分子のATP、2組のNADH+H<sup>+</sup>である。

■ピルビン酸酸化：ピルビン酸デヒドロゲナーゼによって、触媒されるピルビン酸から、アセチルCoAへの酸化は、解糖系とクエン酸回路を結びつける反応である。

3炭素分子のピルビン酸は、酸化されて、2炭素のアセチル基になり、CO<sub>2</sub> が放出される。

この酸化で放出される、エネルギーの一部は、NAD<sup>+</sup>のNADH+H<sup>+</sup>への還元によって、捕捉される。

残りのエネルギーの一部は、アセチル基とCoAとの結合に、一時的に保存される。

解糖系で、1分子のグルコースから産生された、2分子のピルビン酸からは、2組のNADH+H<sup>+</sup>+2分子のCO<sub>2</sub> が産生されることになる。

■クエン酸回路：アセチルCoAは、そのアセチル基を、4炭素化合物のオキサロ酢酸に与えて、6炭素のクエン酸を合成する。

クエン酸は、生命の最も重要な、エネルギー獲得経路の1つである、クエン酸回路を開始する化合物である。

8つの反応からなる、クエン酸回路は、2炭素のアセチル基を、完全に酸化して、2分子の二酸化炭素にする。

これらの反応で放出される、自由エネルギーは、ADPとNAD<sup>+</sup>とFADによって捕捉され、ATP、NADH+H<sup>+</sup>、FADH<sub>2</sub>に保存される。

解糖系をスタートした、1分子のグルコースから、クエン酸回路では、正味2分子のATP、6組のNADH+H<sup>+</sup>、2分子のFADH<sub>2</sub>、2分子のCO<sub>2</sub> が産生される。

■電子伝達鎖：解糖系とクエン酸回路からの、NADH+H<sup>+</sup>とFADH<sub>2</sub>が再酸化される。

NADH+H<sup>+</sup>とFADH<sub>2</sub>によって、運ばれた電子は、ミトコンドリア内膜の電子伝達体に受け渡される。

NADH+H<sup>+</sup>とFADH<sub>2</sub>から出る、4個のH<sup>+</sup>（プロトン）は、電子伝達体が、酸化で放出したエネルギーで、濃度勾配に逆らって、マトリックスから膜間腔へ汲み出す。

プロトンの汲み出しによって、膜間腔とマトリックスの間に、H<sup>+</sup>のアンバランス（電位差）が生じる。

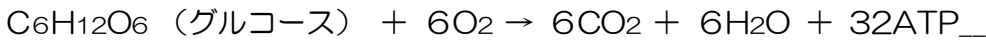
そして、これらの膜間腔のプロトンが、膜を越えて、マトリックスに戻ってくる運動（化学浸透）がATP合成と共役している。

膜を貫通する酵素、ATPシンターゼが、化学浸透の運動エネルギーを利用して、ADPとPiから、ATPを合成する。

最終的には、電子は、分子状酸素に受け渡され、酸素は、プロトンと電子を受け取り、水になる。

解糖系をスタートした、1分子のグルコースから、電子伝達鎖では、正味28分子のATPが産生され、6分子の酸素が、6分子の水になる。

■反応物と産物のまとめ： 解糖系から、ピルビン酸酸化、ピルビン酸酸化、クエン酸回路、電子伝達鎖に至るプロセスは、次の反応式によって表すことができる。



## 8. 光 合 成

〔3〕植物の細胞の中には、核やミトコンドリア、そして葉緑体が見える。葉の細胞の中には、50~100 個の葉緑体があり、細胞の中を移動したり、回転して向きを変えたりしている。

葉緑体の大きさは、直径数マイクロメートル。葉緑体の中には、円盤が積み重なったような構造が見える。

この円盤は「袋」になっていて、袋の皮に当たるチラコイド膜が、光合成の主な舞台となる。チラコイド膜は、脂質分子が一様に並んだ膜になっている。膜の厚さは、約5.5ナノメートル。その中に、形の異なるタンパク質の塊が埋め込まれている。

3種類のタンパク質複合体と2種類の酵素こそが、光合成を行う主要役達である。酵素のうち一つは、膜の中ではなく、ストロマという、葉緑体の中の空間に浮かんでいる。

### 〔4〕1. 光を捕まえ、電子に置き換える：

まず、光を捕まえ、電子に置き換えるのは、タンパク質複合体「光化学系Ⅱ」である。

この複合体の特徴は、光を受け取る七つの「受信アンテナ」と、集めた光を電子に置き換える「反応中心」がセットになっていることである。

反応中心とその周囲のタンパク質をあわせた横幅は、10 ナノメートル。

受信アンテナ（アンテナクロロフィルタンパク質）で受け取った光は、興奮（励起エネルギー）となって反応中心に伝えられる。

伝わった興奮は反応中心で電子に姿を変える。

七つの受信アンテナの中には、合計315 個のクロロフィルが埋め込まれている。

クロロフィルが光を受け取ると、興奮し、その興奮を他のクロロフィルに伝える。

このような興奮の伝わり方を、「共鳴」という。

この興奮は最終的に、反応中心にある特別なクロロフィルに渡される。

反応中心には、光を電子に置き換えることができる、特別なクロロフィルが存在している。

この特別なクロロフィルは、光を受け取ると、興奮状態になる（励起状態）。

興奮状態から元の状態に戻るとき、クロロフィルは電子を1 個追い出す。

このとき「光」が「電子」に置き換わったことになる。

受信アンテナから興奮（励起エネルギー）が伝わって来ても、特別なクロロフィルは電子を1 個追い出すことができる。

この特別なクロロフィルに電子を供給するために、水を分解する装置が備わっている。

それが「マンガクラスター」である。

マンガン原子4個の集合体に、水分子が結合すると、マンガクが電極の役割をして、水分子が分解され、原子同士を繋ぎ止めていた電子が外れる。

外れた電子は中継所（電子伝達体）を経由して、反応中心の特別なクロロフィルに渡される。

電子が外れた後には、水素イオンと酸素分子が生じ、酸素分子はチラコイド膜の外側へと出て行く。

水分子がどのように結合するかは未だ解っていない。

2個の水分子が分解されると、1 個の酸素分子と4個の水素イオンが生じる。

水素イオンは、チラコイド膜の内側に溜まる。

チラコイド膜の外側へ出て行った酸素分子は、最終的には大気へ。

## 〔5〕 2. 電子を伝える：

1. で、光は電子に姿を変え、別のタンパク質複合体へ移動する。

このタンパク質複合体「シトクロムb6 f」は、電子が寄り道する“途中の駅”である。

このタンパク質複合体の横幅は最も広い所で、約7ナノメートル。

反応中心のクロロフィルから飛び出した電子は、三つのタンパク質複合体（光化学系Ⅱ、シトクロムb6 f、光化学系Ⅰ）を次から次へと伝わっていく。

伝わると言っても、タンパク質複合体同士は離れた場所にあるため、少々手間がかかる。

膜の中を移動することが出来る中継所（プラストキノク）や、水中を泳ぐことが出来る中継所（プラストシアニン）が、間を繋いでいるのである。

光のエネルギーによって、反応中心の特別なクロロフィルから電子が追い出される。

追い出された電子は、中継所の役目を果たす分子（プラストキノク）を介して、次のタンパク質複合体「シトクロムb6 f」へと運ばれる。

その後、電子は更に別の中継所（プラストシアニン）を経て、最後のタンパク質複合体（光化学系Ⅰ）へと運ばれる。

プラストキノクは、反応中心で電子を乗せると、そのまま膜の中へ出て、隣のタンパク質複合体（シトクロムb6 f）まで移動する。

この時、チラコイド膜の外側にある水素イオンを2個くっ付けて運ぶ。

プラストキノクは、タンパク質複合体（シトクロムb6 f）に到着し、電子を放す。この時、水素イオンをチラコイド膜の内側に放す。

放された電子は、プラストシアニンの内部の銅イオンが受け取る。プラストシアニンは、水中を泳いで、電子を運ぶことが出来る。

## 〔6〕 3. 伝わって来た電子が、たどり着く：

プラストシアニンは、“終着駅”のタンパク質複合体（光化学系Ⅰ）にくっ付いて、電子を放す。

電子の“終着駅”となる、タンパク質複合体「光化学系Ⅰ」。

このタンパク質複合体の横幅は、約14 ナノメートル。電子は、最後のタンパク質複合体に到達する。

その後、チラコイド膜の外側の空間（ストロマ）で待機している、“電子の運び屋”に移る。

この時“運び屋”は、ストロマ中にある水素イオンも一緒に受け取る。

こうして運ばれる電子と水素イオンが、後のデンプン合成に使われることになる。

デンプン合成のためには、電子がストロマまで運ばれる必要がある。

しかし、最初に受け取った光のエネルギーだけでは、電子はストロマまで一気に移動することが出来ない。

そこで、もう一度光を受け取る。

最後のタンパク質複合体（光化学系Ⅰ）がもう一度光を受け取ると、電子は最終的に、ストロマ中に待機していた運び屋（NADP<sup>+</sup>）に水素イオンと一緒に受け取られ、水素イオンと共にデンプンをつくる過程へと運ばれる。

この一連の過程を「電子伝達系」という。

#### 〔7〕 4. 高エネルギー物質（ATP）を作る：

デンプンを作る反応では、電子の他にエネルギーが必要だ。

デンプンを作るときに必要なエネルギー（ATP）を作るのが「ATP 合成酵素」である。

酵素の頭は、横幅約10 ナノメートル。

「ATP 合成酵素」は、くるくると回転する世界最小の分子モーターである。

エネルギーを作り出す仕組みは、

- （1）まず、膜に埋め込まれている二つのタンパク質（A, B）の間から、水素イオンが膜に入る。
- （2）A は回転するタンパク質（回転モーター）、B は膜に固定されたタンパク質である。水素イオンは回転モーターを回しながら、酵素の“土台”の部分を通り抜ける。
- （3）この時、モーターに付いている酵素の軸も一緒に回転する。
- （4）軸には、酵素の頭の部分が乗っている。

ところが、この頭は、「固定子」によって膜に固定されているために、回転はしない。

そのため、頭の中で“摩擦”が生じることになる。

- （5）たとえば、木の板に木の棒を立てて回転させると、火を起こすことが出来る。

「摩擦」を「熱」に変えているのだ。

ATP 合成酵素の場合は、「摩擦」を「化学結合」に変えることが出来る。

その結果出来るのが、ATP（アデノシン三リン酸）という化合物である。

摩擦によって頭の内部に生じたエネルギーを使って、ADP とリン酸が結合し、ATP となる。

このATP という化合物には、摩擦で生じた分のエネルギーが貯められていることになる。

ATP 合成酵素では、水素イオンが酵素の“土台”の部分を通り抜けることで、モーターを回転させる。

その回転数は1秒間に17回転で、この間に50個のATPを作り出す。

では、なぜ水素イオンは酵素を通り抜けるのだろうか。

水素イオンの数は、膜の内側で多くなっているが、膜の外側では少なくなっている。

このような状態を、「濃度差」があるという。

濃度差がある場合、濃度の高い所（膜の内側）では、より強い「浸透圧（押し出す力）」が生じる。

そのため、膜の内側の水素イオンは、濃度の低い所（膜の外側）へと押し出されてしまう。

押し出される時に、水素イオンは酵素の土台の部分を通り抜ける。

チラコイド膜の内側で水素イオンの濃度が高くなっている理由は二つある。

既に見て来たように、膜の内側で、水が分解されて水素イオンが作られたことと、電子を伝える“中継所” プラストキノンは、水素イオンを膜の外側から内側に運び込んだことである。

### 〔8〕 5. デンプンを作る：

デンプンの材料となる二酸化炭素を取り込む酵素「ルビスコ」。

他の主役達とは異なり、ストロマの中に浮いている。

ルビスコの大きさは直径約10 ナノメートル。

ここまでの過程で、デンプンの合成に必要な「電子と水素イオン」、そして「ATP」が調達された。

もう一つ、デンプンの合成に必要なのは、大気中から吸い込んだ「CO<sub>2</sub>」だ。

CO<sub>2</sub> は、1 個の炭素原子をもつ小さな分子である。

一方、デンプンとは、時には数万個以上もの炭素原子が結合した巨大な分子だ。

つまり、デンプンの合成とは、CO<sub>2</sub> が持つ炭素原子を次々に繋げていく過程に他ならない。

葉緑体の中では、まずCO<sub>2</sub> から、3個の炭素が繋がった糖が出来る。

この過程は、Aの1～7によって示される。

電子伝達系で調達された電子と水素イオン、そしてATP は、この過程で使われる。

その後、出来上がった糖は、二つ繋がってブドウ糖となり、ブドウ糖が繋がってデンプンとなる。

この過程は、B の1～5によって示される。

植物は昼間、盛んに光合成を行ってデンプンを貯蔵する。

そして、夜はデンプンを分解し、呼吸などに利用する。

[糖は水に溶け易く、デンプンは水に溶け難い。いずれも炭素・水素・酸素からなる炭水化物。]

**A. カルビン・ベンソン回路（1～7）** . . . . . CO<sub>2</sub> から炭素3個の糖（GAP）をつくる、回路状に繋がった一連の化学反応。この回路反応が進むには、CO<sub>2</sub> の他、電子伝達系から供給された「ATP」と「電子と水素イオン」が必要である。

なお、それぞれの糖などはストロマ内に多数拡散しており、実際に回路状に配置されている訳ではない。

1. CO<sub>2</sub> を捕まえる . . . . . ストロマに浮かんだ酵素「ルビスコ」がCO<sub>2</sub> を捕まえる。

2. CO<sub>2</sub> をくっ付ける . . . . . 炭素5個の糖（RuBP） [RuBP の分子式=C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>11</sub>P<sub>2</sub>] に、捕まえたCO<sub>2</sub> を1個くっ付けて、炭素6個の糖を作る。

3. 二つに分ける . . . . . 炭素6個の糖を二つに分けて、炭素3個の糖（PGA） [PGA の分子式=C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>P] を作る。

4. ATPからリン酸を受け取る . . . . . 糖（PGA）は、ATP からリン酸を受け取る。

これによって糖が活性化する。ATP はADP になる。

5. 電子と水素イオンを受け取る . . . . . 糖は、運び屋（NADPH）から電子と水素イオンを受け取る。

この時、リン酸を一つ放出する。役目を終えた運び屋は、NADP<sup>+</sup>になる。

6. 材料が完成する . . . . . デンプンの材料となる、炭素3個の糖（GAP） [GAP の分子式=C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P] が完成する。

7. 再生する . . . . . 出来上がった糖（GAP）の一部は、炭素5個の糖（RuBP）を再生する

ために使われる。

A6で完成した糖（GAP）は、

- （イ）炭素5個の糖（RuBP）を再生するために使われる。
- （ロ）葉緑体の外へ出て、「ショ糖」となり、植物の呼吸などに使われる。  
実や根に向かって、デンプンの一部になるものもある。
- （ハ）デンプンをつくる、Bの1～5のルートに向かう。

**B. デンプンの合成と分解（1～5）**・・・GAPからブドウ糖 [ブドウ糖の分子式= $C_6H_{12}O_6$ ] を経て、デンプン [デンプンの分子式= $(C_6H_{10}O_5)_n$ ] が合成される。

光合成が盛んな昼間は、完成した糖（GAP）を2個繋げてブドウ糖を作り、デンプンの形で貯蔵する。

1. ブドウ糖が出来る・・・炭素3個の糖（GAP）が2個結合して、炭素6個のブドウ糖になる。
2. 鎖のように連なる・・・ブドウ糖が鎖のように長く連なる。これを、「アミロース」という。
3. ラセンを描き、デンプン粒になる・・・繋がったブドウ糖の鎖は、ラセンを描く。コンパクトにまとめられたブドウ糖は、大きな塊になる。これが「デンプン」である。  
デンプン粒の大きさは一定ではないが、時には数万個のブドウ糖が繋がることもある。  
植物は、光のエネルギーを使って、空気から、これほど複雑なものを作っている。
4. デンプンを分解する・・・光合成の行われない夜間には、デンプン粒は、分解されてブドウ糖の形に戻される。
5. 糖は葉緑体の外へ・・・ブドウ糖は更に分解されてGAPとなり、葉緑体の外へ出て、呼吸や成長のために使われる。

**[9]** 光合成で出来たデンプンは、他の生物に次々と受け渡される光合成で作られた糖やデンプンは、植物が呼吸をしたり、体を作ったりするのに使われる。

そして、自ら養分を作り出せない動物は、植物を食べることで命を維持している。

つまり、元をたどれば、われわれの体を作っている炭素は、植物が空気中から取り込んだ $CO_2$ なのだ。

**[10]** 植物や動物、そして、これらの遺骸を分解する菌や細菌は、呼吸をして $CO_2$ を吐き出す。

その多くは、また、植物が、光合成で取り込むことになる。

こうして、地球の炭素は、光合成を介して循環している。

ただし、光合成が循環させているのは、炭素だけではない。

炭素と一緒に化合物を作る、酸素や窒素、硫黄も循環させているのだ。

光合成は、地球の生命維持装置である。

- （1）植物は、太陽光のエネルギーを使って光合成をし、養分を作り出す。
- （2）動物は植物を食べ、
- （3）これらの遺骸は菌や細菌によって分解される。

(4) 分解された後の物質の多くは、いずれ植物によって取り込まれる。

こうして、光合成で取り込まれた炭素が循環する。

植物が体内で作る化合物には、炭素だけではなく、酸素や窒素、硫黄なども含まれているため、これらの物質も、それぞれ循環する。

光合成が止まれば、自ら養分を作ることが出来ない生物は生きて行くことが出来ない。

光合成は、地球に暮らす生物の命を維持しているのである。

1. 生産者が太陽の光を使って養分を作り出す・・・植物や植物プランクトンは、太陽の光エネルギーを使って光合成をし、糖やデンプンを作り出す。

(この他、光合成細菌も太陽のエネルギーを使って養分を作っている。ただし、電子を供給する手段として、水を使わないため、副産物としての酸素は出さない。)

消費者である他の生物に受け渡された養分が呼吸に使われると、エネルギーは熱として逃げて行く。

もちろん、植物や植物プランクトンが呼吸をすることで、エネルギーは熱として逃げて行く。

2. 動物が光合成で作られた養分を食べる・・・光合成で作られた養分は、植物や植物プランクトンの体となり、直接的または間接的に、消費者としての動物に食べられる。

動物が呼吸をすることで、エネルギーは熱として逃げて行く。

3. 遺骸が分解される・・・植物や動物の遺骸は、菌や細菌(分解者)によって分解される。

菌や細菌が呼吸をすることで、エネルギーは熱として逃げて行く。

4. 再び光合成で取り込まれる・・・菌や細菌が分解した後に残った物質は、環境中に放たれて、いずれ再び、生産者によって取り込まれる。

生体の体内の分子の骨組みは、炭素で出来ている。

核酸、タンパク質、脂質、ビタミン、などの生体内分子は、大きさや形、役割などが、それぞれ異なるが、炭素を骨格に持っていることは共通している。

これらの化合物に含まれる炭素は、光合成で作られた糖やデンプンに含まれていた炭素を再利用したものである。

核酸・・・核酸の代表例はDNA。

塩基とペントース(五つの炭素をもつ糖)とリン酸からなる「ヌクレオチド」が、2重らせん構造をなしている。

タンパク質・・・アミノ酸が連なって出来ている。アミノ酸は「カルボキシル基」という炭素を含んだ“腕”をもつ。

脂質・・・エネルギーを貯蔵する脂肪組織の他、細胞膜にも含まれている。

ビタミン・・・ビタミンCをはじめ、体を正常に働かせるために必要な化合物である、ビタミンには炭素が含まれている。

温暖化=年々増加する二酸化炭素を減らす方法は、今の所、光合成しかない=

過去100年間で、地表の温度は、平均0.74度C増加したと言われている。

その結果、現在は過去1300年間で最も暑い時代を迎えているのだという。

温暖化の主な原因は、石油や石炭といった、化石燃料を短時間で大量に燃やしたことで考えられている。

化石燃料は炭素を含むため、これを燃やすことで酸素と結びつき、CO<sub>2</sub>が生じる。

こうして出されたCO<sub>2</sub>は、海に溶け込んだり、植物や植物プランクトンが光合成で吸収したりす

る。

そのうち、光合成で吸収された分は、物質の循環に取り入れられる。

しかし、急激に増えたCO<sub>2</sub> は吸収し切れず、大気中に残る。残ってしまったCO<sub>2</sub> を減らすには、どうしたら良いのだろうか。

現在、地下貯留などの技術開発が進められているが、大規模な実用化には至っていない。

今は、光合成によって吸収されることに頼っている状態だ。CO<sub>2</sub> の排出量と吸収量が、差し引きゼロになる状態を、「カーボン・ニュートラル」と言う。

その実現を目指して、現在、植林や砂漠化防止の活動が行われている。\_\_

\*\*\*\*\*