

4. 研究論文

光合成タンパク質を用いたエネルギー変換

微生物工業技術研究所 三宅 淳

光合成生物は太陽光をエネルギー源として種々化学物質を合成し、またさらに自己複製することができる特異なエネルギー変換システムである。我々は光合成微生物の機能を使って、光エネルギーの変換を行なう簡易な技術ができないかと考えている。生物・生体物質の特性を生かして資源とエネルギーを消費することが少ないエネルギー変換技術ができないであろうか。本稿ではこの種の問題のうち、光合成の初期過程における光電変換を行なうタンパク質の利用技術に係わる研究について述べてい。

1. 光合成細菌の光合成反応

(1) 光合成初期過程

光合成反応は多くのステップを必要とする多段反応であり、多くのタンパク質と脂質の集合体である光合成膜（図1）において行なわれる。光エネルギーの変換の初期過程については植物から光合成細菌にいたるまで本質的には同じ反応である。

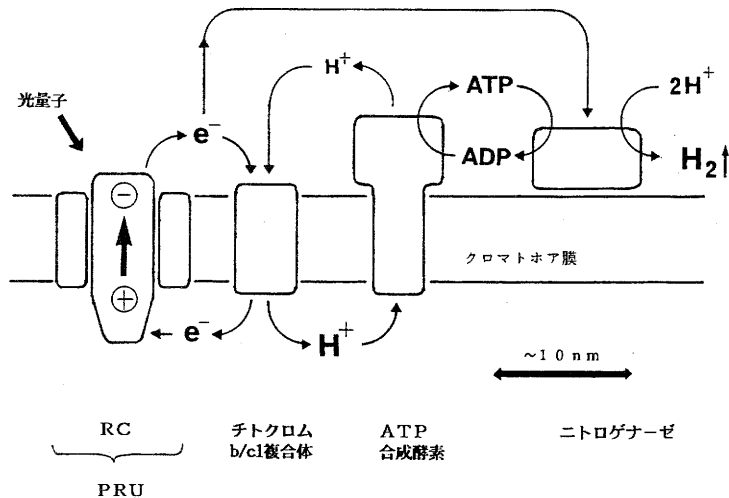


図1. 光合成反応の模式図

光合成細菌の光エネルギーの変換の主なプロセスは4つの反応で表される（図2）。光量子による電荷分離、その電気的なポテンシャルを用いて膜を挟んでプロトンの輸送、さらにプロトンの濃度勾配を用いてのATP（アデノシン3リン酸）の生成、そしてATPのエネルギーを用いての仕事、例

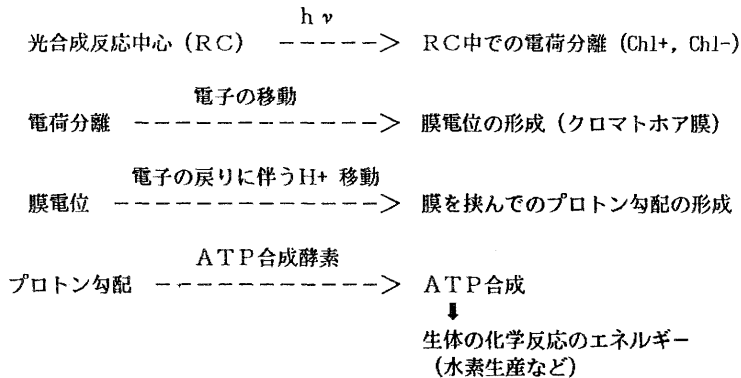


図2. 光合成反応による光エネルギーの変換過程

えば水素発生である。

(2) 光エネルギーの水素への変換効率〔(1-4)〕

光合成細菌を例にとりて、水素生産のメカニズムを述べる。この種の細菌は電子供与体として有機物あるいは硫黄化合物を必要とする。それらの補給のあるところでは、光合成の反応によって、図2に示したエネルギーが生産される。このエネルギーを用いて、ニトロゲナーゼによる水素発生反応が起こる。

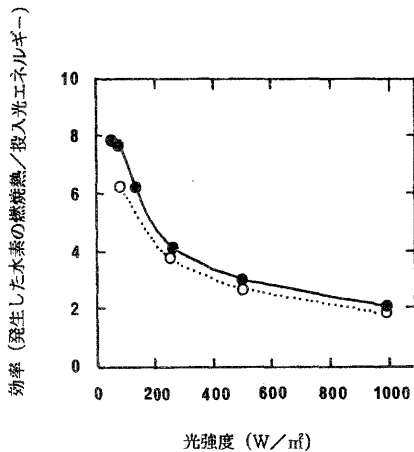


図3. 光合成細菌の光水素変換の効率〔3.4〕
実線：キセノンランプ，点線：ソーラーシミュレーター

水素発生でのエネルギー変換効率を測定したのが図3である。光強度が低いときには照射全エネルギーに対して発生した水素の燃焼エネルギーは約7%となり、決して低い値ではない〔3.4〕。水素発生に到るまでは図2に示したように、多くの反応を通らなければならないことを考えると、むしろ高い値といえよう。

(3) 光電変換

最初のプロセスは半導体でできた太陽電池の反応と全く同じで、違うところは、シリコン半導体でなく光合成反応中心 (RC) と呼ばれるタンパク質とクロロフィルの複合体が電荷分離を行なうことである。RCは光捕獲クロロフィルタンパク質にとり囲まれて光合成ユニット (PRU) として存在している。PRUの構造はMiller〔5〕によって、またRCの構造はMichelらのグループ〔6〕によって解明されたが、いずれも約10ナノメートルの大きさであり、極めて小さな半導体である(図1参照)。半導体としての機能は吸収波長が違うほかはシリコンなどでできた光半導体と

同じであり、光電変換の効率も本質的には差はないと考えられる。

2. 光合成タンパク質の利用と生体分子集合体工学

上で述べたように、光エネルギーを変換するには多くの反応がかかわっている。その一部を利用すれば効率の良いエネルギー変換が期待できる。例えばRCを用いて光電池を作ることはできないだろうか。しかし、この問題には幾つかの疑問も考えられよう。

問題の一つに安定性がある。一般にタンパク質は工業材料として全く不適と考えられてきた。多くの酵素がそうであるように、タンパク質は機能を発揮するのに水を必要とするが、溶液状態では変性腐敗しやすいと考えられている。

もう一つはタンパク質分子の配列の問題である。RCが機能を発揮するのは生体膜中で方向を揃えて並んでいるからであり、人間が取出し、ランダムに配置した状態では電子の流れの方向が互いに打ち消し合い、効率的に電力を取り出すことができない。

さらにもしタンパク質で素子を構築した場合、機能を様々に変えることができるのであろうか。人為的に特性を変化させる方法が求められる。

(1) 光合成タンパク質の安定性

光合成細菌の光合成膜中のRCは乾燥状態で安定かつ機能するかどうかを調べた。光合成細菌は *Rhodospseudomonas viridis* および *Rhodobacter sphaeroides* R-26 を用い、嫌気、光照射下、こはく酸を炭素源として培養した。超音波によって菌体を破壊し、クロマトホア膜を調製した。クロマトホア膜を水に対して透析し塩を除いた後、透明電極 (NESA, ITO) あるいは金蒸着膜上に薄く塗布し、真空中で12時間程度乾燥し、薄膜とした (以下クロマトホアフィルムと称する)。電氣的測定に際しては、フィルム上に金を蒸着するか水銀玉を乗せて対極とし、透明電極側から光を照射した (図4)。光源にはキセノンフラッシュランプを用いた (半幅幅 $250\mu\text{sec}$ 以下)。短波長の光はカットオフフィルター (600または720nm) で除去した。

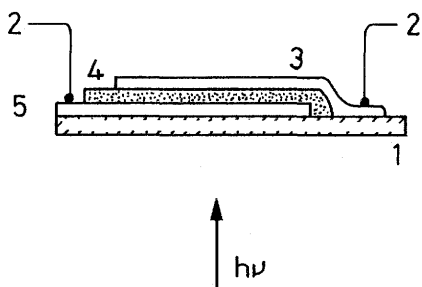


図4. クロマトホアを用いた光電変換フィルム
1.ガラス基板 2.リード線 3.金蒸着膜
4.クロマトホア膜 (厚さ $\sim 10\mu\text{m}$)
5.透明電極 (NESA or ITO)

図5に水溶液に懸濁した状態と乾燥状態のクロマトホア膜の光吸収スペクトルを示す。両者はピークの位置が完全に一致しており、クロマトホアの空間配置が変化しないことを示している〔7〕。さらに、クロマトホア乾燥フィルムをキセノンフラッシュランプで照射した時の電気応答を図6に示す〔8〕。乾燥したクロマトホアでも光電応答機能 (光合成の初期過程) が機能することが示された。タンパク質といえ

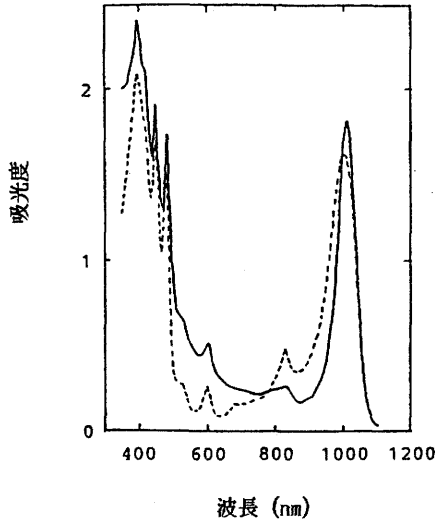


図5. クロマトホア乾燥フィルムの安定性〔7〕
 実線：溶液に懸濁したクロマトホア
 破線：クロマトホア乾燥フィルム

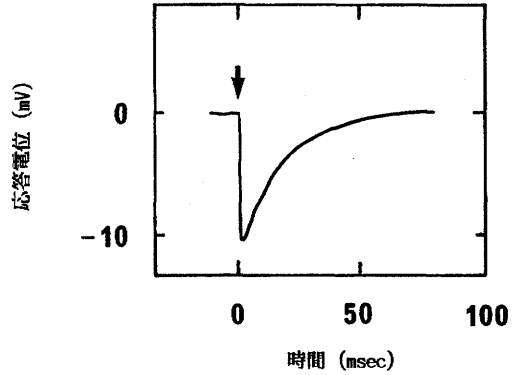


図6. クロマトホア乾燥フィルムの光電応答
 矢印：パルス光照射

ども水は必要ないし、安定性も高いものがあるのである。

R Cにおける光電変換過程では電荷分離の後電子を供給しなければならない。細胞内ではチトクロム分子から電子が供給される。そこで、クロマトホアにチトクロムを添加してフィルム化した標品を用いて光電応答を測定した。チトクロムCはウマ心筋から抽出したものを、クロマトホア懸濁液に混合したのち前記の方法でフィルム化した。図7に示すように、チトクロムの添加により光電応答

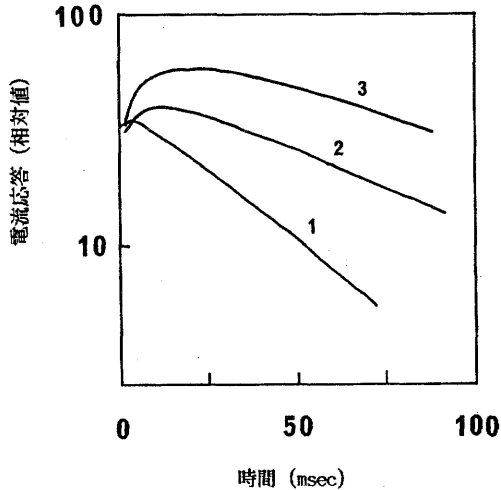


図7. チトクロムを含むクロマトホア乾燥フィルムの光電応答〔8〕
 1.チトクロム無添加 2.チトクロム添加 (0.8mM) 3.同 (3.2mM)

の強度が増大するのみならず、パルス光で励起した場合の減衰時間も長くなった〔8〕。

チトクロムの存在によってR Cへ電子が供与されやすくなり、またフィルム中で電子が流れる経路が増えたためと考えられる。クロマトホアだけでなく、チトクロムについてもクロマトホアフィルム中で乾燥することができ光電応答特性を改変できることが示された。

(2) タンパク質の配向・配列技術

次にこの種のタンパク質の利用で本質的に重要な技術は分子のハンドリングである。先に述べたように、分子の方向を制御できなければ高度な利用は難しい。図4、6の実験で

R Cの方向を制御しなくても電位が発生するのは、クロマトホア膜を仕事関数の異なる2種の金属で挟んでいるためと考えられる。この種の方法では電荷分離の効率が悪く、実用的ではない。やはりR Cを方向を揃えて基板上に配列させたい。

R Cに限らず、タンパク質分子をハンドリングし、配列する技術はまだ開発されていない。タンパク質のように高々10ナノメートルの大きさの部品を摘み、配列することは現在の人間には困難な技術である。生物はそれをいとも簡単にやってのける。しかも工作機械もなく、エネルギーもあまり使わずにである。

我々はR Cそのものではなく、R Cを含むクロマトホア膜の表裏を認識し、選択的な配列結合を行なう方法を開発している〔9〕。R Cはクロマトホア膜中では方向を揃えて並んでいると考えられている(図1)。そこでクロマトホア膜を配列することでR Cの方向を揃えようとするものである。R. viridisのR Cは4つのサブユニットからなり、このうちHサブユニットとCサブユニットはそれぞれ膜の反対側に突き出している。これまでの研究でHサブユニットだけをビオチン基を持つ分子で化学修飾することができた。そこでビオチンに特異的に強固な結合機能を有するタンパク質(アビジン)をあらかじめ電極上に並べておき、化学修飾されたクロマトホア膜を結合させることにより、方向性を持った結合を行なうことができた。膜のどちら側が表面に露出しているか調べるために、H、Cサブユニットに対する抗体を作成し、酵素抗体法による検定を行なったところ、クロマトホア膜の約80%は計画通りの方向を向いていることが示された。また、以上の方法で電流応答が大きく向上することが見いだされている。

3. 議 論

現在のエネルギー問題は、単に代替エネルギーを開発するだけでなく、地球規模の資源・環境と人間の産業活動の調和を図るために、総合的な技術の進歩を求めているよう。

太陽光エネルギーに限らず希薄エネルギーの利用は、こぼれたミルクの例えにある通り、エントロピー的に困難な問題である。できる限りエネルギーと資源の無駄を少なくしつつ、エネルギーを集めることが求められている。

我々はこの種の問題について、生体機能の特異性を生かした技術が成り立ち得るかどうかに興味を持っている。上に述べたように、タンパク質を用いて光電変換素子などの機能性材料が安価に、かつ資源とエネルギーの消費を少なく作れるものなら、多少性能と安定性に難があっても将来使える技術になりはしないか、と期待している。ただし、実現のためには上に述べたように、タンパク質をより安定化すると共に、分子をハンドリングする高度な技術の開発が必要である〔10〕。

我々はこの種の分子ハンドリング技術を開発することが、先に述べた新たな総合的な技術の基礎となる方法ではないかと考えている。生物が行なっている様に、タンパク質が自動的に認識・結合を行

なって配列し、特定の機能性の集合体（分子機械）を作るような技術の開発を目指したいと考えている。

光電変換に係わる実験は微生物工業技術研究所（三宅 淳，原 正之），電子技術総合研究所（真島利和），およびスタンレー電気筑波研究所（豊玉英樹，杉野弘明，安食秀一）の共同研究である。また，研究の一部は通産省工業技術院次世代産業技術開発基盤研究（機能性蛋白質集合体の利用技術）によって行なわれた。

4. 参 考 文 献

- [1] 三宅 淳：微生物，3，42-49(1987)。
- [2] Miyake, J., Asada, Y., Kawamura, S. : in Biomass Handbook (eds Hall, D. O., Kitani, O.), Gordon and Breech Scientific Publishers, New York, (1989) p. 362-370.
- [3] Miyake, J., Kawamura, S. : Int. J. Hydrogen Energy, 39, 147-149(1987)。
- [4] Miyake, J., Kawamura, S. : Abs. IUPAC CHEMRAWN Conference Tokyo.
- [5] Miller, K. R. : Nature, 300, 53-55(1982)。
- [6] Deisenhoffer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R., Michel, H. : Nature, 318, 618-624(1985)。
- [7] Miyake, J., Majima, T., Toyotama, H. : in Extended Abstract of 2nd International Symposium on Bioelectric and Molecular Electronic Devices, Dec. 12-14, 1988, Fujiyoshida, Japan, Research and Development Association for Future Electron Devices, pp. 15-17.
- [8] Majima, T., Miyake, J., Hara, M., Ajiki, S., Sugino, H. and Toyotama, H. : Thin Solid Films, 178, in press (1990)。
- [9] Hara, M., Majima, T., Miyake, J., Ajiki, S., Sugino, H., Toyotama, H., kawamura, S. : Applied Microbiology and Biotechnology, in press (1990)。
- [10] 三宅 淳，真島利和，羽藤正勝，鈴木 誠：蛋白質核酸酵素，35，47-53 (1990)。