微生物の光合成機能を利用した太陽エネルギー利用技術

生体は突然変異と自然淘汰の結果、人工では到達しがたい高機能システムを実現してきた。そこで生体の最小機能単位（生体コンポーネント）を機能保持した状態で加工することにより部品化できれば、従来の手法では達成しえない高機能システムが実現できるはずである。本稿では、その一例として微生物（藍藻類）の光合成システムを用いたバイオ太陽電池や光センサーについて紹介する。

山野井慶徳
西原 寛

1. はじめに

光合成系は、生命が40億年という長い歳月をかけ、自然淘汰と突然変異という過酷な条件のもとでさまざまな試行錯誤を繰り返して創成された地球上における最高の光エネルギー変換機関である^{1), 2)}。クロロフィル（葉緑素）やカロテノイド（カロチン色素）といった特定の光合成色素がタンパク質に支えられてナノメートルスケールの空間に規則正しく配列した色素タンパク質複合体構造がその機能発現に密接に関係している。光合成反応では、捕らえた光エネルギーを使って電子を発生する太陽光発電が行われており、その光電変換の量子収率はほぼ100%に達することが報告されている³⁾。したがって、生体による光操作という観点から眺めた場合、光合成システムは生命維持の目的のために最適化されたバイオナノデバイスと呼ぶことができよう。このように光合成は光エネルギー変換のみごとな手本であるため、その仕組みは多くの科学者を魅了してきた。これまでに生体機能を模倣しモデル化した系の研究は数多く報告されているが、すでに存在している自然界の超高機能材料を利用している例はほとんどない。

本稿では、自然が創造した光合成システムの構造と機能、さらには人為的に構造を改変した人工のバイオ太陽電池やバイオ光センサーの創成ならびに光合成研究に関する最新の知見や技術を用いて複雑な光合成反応がどのようにあるいはどの程度制御できるのかについて最近の研究成果を交えながら概説したい。

2. 光 合 成

光合成の初期過程には「光化学系」という分子集団が駆動する。植物の光化学系にはIとII（それぞれPSI, PSII と呼ばれる）の2種類の光励起中心と酸素発生中心、そしてそれらを連結する多くのレドックス電子移動媒体により成り立っている。簡略化したメカニズムを図1に示す。太陽光により励起された反応中心の電子はP680からP700へ一方向に流れる。この二つの光化学系の協力によりチラコイド膜の内側にあるマンガン原子を含む酵素の部分で水から4電子を奪い酸素が発生する。電子は光化学系を伝達

図1 光合成組織の概略

Yoshinori YAMANOI (左)

東京大学大学院理学系研究科 (113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)・助教, 博士(理学), 1999年 千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 専門は合成化学。

Hiroshi NISHIHARA (右)

同上・教授, 理学博士, 1982年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 専門は錯体化学, 電気化学, 光化学。

し、 NADP^+ と水から NADPH をつくる。 NADPH は光エネルギーで同時に生成した ATP とともに炭水化物を合成するカルビンサイクルに入る。なお、これらの反応中心や集光色素系は、チラコイド膜を界面活性化剤で可溶化した後に遠心分離を施すことにより、タンパク質複合体として単離することができる。

3. バイオ太陽電池

現在、地球規模での環境問題が危惧されているなか、太陽エネルギーの利用が強く望まれている。太陽エネルギーの利用法として、太陽光を利用する太陽電池や太陽熱を利用した種々のエネルギー変換の研究が行われている。太陽光発電は、自然エネルギーを利用した発電システムとして電卓や腕時計などに使用されており、日常生活でも馴染み深いものになっている。ところで、植物などの光合成生物がもつ太陽エネルギー変換システムも太陽電池として利用できる。電気を発生するためには、生体内で生産された電子を取り出さなければならないが、生物の細胞は細胞膜や細胞壁によって囲まれているため、そのままでは電子を取り出すことが難しい。

柳下らは、図2のように酸化・還元を行うことができる電子伝達剤を用い、細胞内の電子を取り出して電極まで運搬することにより生物内で起こる光合成や呼吸などのエネルギーを電気エネルギーに変換する技術を開発した^{4), 5)}。この場合、藍藻をエネルギー変換素子として利用しているので、電池の出力は使用する藍藻の活性に依存する。藍藻として *Synechococcus* sp. UTEX2380、電子伝達剤として2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンを用いた電池では光エネルギーから電気エネルギーの変換効率を算出すると約3%と報告している。この電池は暗所下では呼吸鎖を通し

て炭水化物から電気エネルギーを取り出す電池としても利用可能である。*Synechocystis* sp. M-203 のような外界から糖を取り込んでエネルギー源としている藍藻を用いた電池では、光照射下・暗所下ともにグルコースの添加による電流の増大が観測されている⁵⁾。この種の藍藻を用いれば、排水中の有機物も電気エネルギーに変換できる可能性もある。また、加納・池田らは *Synechococcus* sp. PCC7942 を用い、キノン類をメディエーターとした電池の開発を報告している⁶⁾。

このようにバイオ太陽電池は温和な条件下で働き、環境負荷が小さく安全性が高いという特色がある。一方で、電流密度が小さく安定性に劣るという欠点があり、今後の展開が期待される⁷⁾。

4. バイオ光センサー

生体機能部位の取り出しは1960年代からすでに始められていたにもかかわらず、生体機能の解析手段としてののみ用いられ、生体機能部位を部品として用いるという着想は現在に至るまであまり報告されていない。その理由は、複合体だけを取り出しても、機能を制御する技術と機能した結果を取り出す技術が確立していないためである。したがって、量子収率がほぼ100%に達する光合成機能部位をそのまま取り出し、高度制御可能な無機・半導体材料に接続して利用することができれば、既存技術とは異なる新しい研究・産業基盤につながると期待される。

前述のように光化学系I, IIはブラックボックスではなく分子構造・酸化還元電位・電子移動速度などが明らかとなっており、分子集合体としての古くから注目されている。PSIでは、図3に示すように光エネルギーはアンテナクロロフィルに吸収され、励起エネルギーが反応中心のP700に移り電子が放出される。その後電子は A_0 (クロロフィルa), A_1 (ビタミン K_1), $F_X, F_{A,B}$ などの4Fe-4S型の鉄-硫黄クラスターに次々と運ばれフェレドキシンに渡

図2 光合成微生物電池の模式図 (a) 光照射下 (b) 暗所下

図3 PSIの酸化還元電位と電子移動の経路

図4 バイオ光センサーの模式図
光受容体に照射された光により電子が発生し、この電子を人工的に組み込んだ分子配線により光受容体から取り出して、FETのゲートに導くことにより外部に信号として取り出す。

される。

伊藤らは、PSIのクロロフィルやキノン分子をさまざまな人工分子と置き換えた半人工の光合成反応中心を構築し、構造と反応効率の関係を調べている⁸⁾。100以上の大小さまざまなキノン分子が正確にビタミンK₁と置き換わり、ほぼ正常に光合成機能を発現することを明らかにしている。

こうした現象を利用し、産業技術総合研究所・東京理科大学・東京大学・静岡大学・東京工業大学の研究グループは、生体組織と半導体素子とを組合せ、光を電気に変換するバイオ光センサー（バイオ・光電子変換素子）の開発に成功した。これは生体分子を利用した新規材料設計のための新しい概念に基づく研究として注目を浴びている^{9)~12)}。

グループは、別府温泉に生息する耐熱性藍細菌 *Thermosynechococcus elongatus* BP1 から PSI を単離し、そのキノンポケットに単電子カウンティングが可能な金ナノ微粒子を結合した人工ビタミンK₁を再構成法により接続し、分子電線を介して半導体素子である電界効果トランジスタ(FET)のゲート上に接合することで図4に示すような室温で微弱な光を高効率で検出する高性能のバイオ光センサーを開発した。

図5にFETのゲート上へ固定化するまでのプロセスを示す。まずPSI(1)の電子伝達経路の終端に近いビタミンK₁(A₁)を伊藤らの手法⁸⁾で除去(抽出)した。続いて①ビタミンK₁との立体構造類似、②ビタミンK₁とのレドックス電位類似、③長く柔軟な構造、④金ナノ微粒子への結合力を有する人工ビタミンK₁分子電線を合成した。この分子電線を水溶性金ナノ微粒子(2)に結合した後、ビタミンK₁を取り除いたPSIと処理することによって、PSIを再構成し、人工的に改変させた電子伝達系(3)を構築した。透過型電子顕微鏡観察より、分子電線はPSIに対してランダムに結合しているのではなく、空いた二つのキノンポ

図5 PSIのFETへの固定化プロセスと中間体の透過型電子顕微鏡画像(スケールバー: 10 nm)

ケットに再構成されていることが確認された。さらにSi₃N₄上にビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィドを固定した基板(4)を調製し、この修飾基板の硫黄原子と金ナノ微粒子を接続して高感度FETのフローティングゲート上へ固定化した。作製した再構成PSI修飾FET(5)は分子電線を介し光照射による電気化学変化を効率よく検出することができ、画像入力することで撮像が可能なことを実証した。デジタルカメラに利用されているCCDやCMOSといった半導体撮像素子は、画素ピッチの微細化・集積が進むにつれ発熱量が増え、感度の向上が難しいという問題点が指摘されている。本研究で開発したバイオ・光電子素子は原理的に赤色光に対してほぼ100%の光電変換の量子収率をもつなど効率がよく、集積化に成功すれば発熱が少なく省電力な撮像素子も実現可能となる。

本研究は生体がもっている驚くべき感度や適用力を利用した一例であるとともに、五つの異なる領域「生物学」「化学」「電子工学」「物理学」「計測化学」のそれぞれの分野において最高の材料や技術を組合せて達成できたシステムである。すでに飽和感のある分野別の研究領域とは異なり、このような異分野融合研究領域は多くの実りある研究成果が期待できる。生体材料と人工分子を利用する技術は初歩の段階ではあるが、この技術が実現するとハイテク機器に大きな変化をもたらす可能性を秘めている。

5. おわりに

本稿では、微生物—とくに藍藻類の光合成や呼吸を利用した電気エネルギー変換の研究を紹介した。植物の光合成は科学者にとって畏敬に近い魅力を感じさせる。その精巧な機能をつくり上げるのに40億年もかけたものを人間が一朝一夕で真似できるはずもないであろう。そうだとすれば、地球環境の破壊・汚染や石油資源の枯渇という問題点を抱えた現在、人類が繁栄を続けていくには、生体の機能を最大限に利用する科学と技術は不可欠となるであろう。本稿で紹介した研究は生体の光合成機能部位をそのまま利用するという新しい着想に基づいたものであり、これらはまだ実用化にほど遠いが研究者の着想と努力の一端を理解していただければ幸いである。

文 献

- 1) 日本光合成研究会編：光合成事典，学会出版センター，2003
- 2) 佐藤公行編：朝倉植物生理学講座 (3) 光合成，朝倉書店，2002
- 3) R. Emerson, R. V. Chalmers, C. Cederstand, M. Brody: *Science*, **123**, 673 (1956)
- 4) T. Yagishita, S. Sawayama, K. Tsukahara, T. Ogi: *Solar Energy*, **61**, 347 (1997)
- 5) WEB: <http://www.aist.go.jp/NIRE/publica/news-97/97-10-2.htm>.
- 6) M. Torimura, A. Miki, A. Wadano, K. Kano, T. Ikeda: *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 21 (2001)
- 7) 辻村清也，加納健司，池田篤治：バイオサイエンスとインダストリー，**62**, 175 (2004)
- 8) S. Itoh, M. Iwaki, I. Ikegami: *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.*, **1507**, 115 (2001)
- 9) 皆方 誠，米山賢史，平賀 隆，西原 寛，井上康則，藤井正明：応用物理，**74**, 924 (2005)
- 10) 平賀 隆，井上康則，西原 寛，皆方 誠，藤井正明：特願2004-75411
- 11) N. Terasaki, N. Yamamoto, T. Hiraga, I. Sato, Y. Inoue, S. Yamada: *Thin Solid Films*, **499**, 153 (2006)
- 12) N. Terasaki, N. Yamamoto, K. Tamada, M. Hattori, T. Hiraga, A. Tohri, I. Sato, M. Iwai, M. Iwai, S. Taguchi, I. Enami, Y. Inoue, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, K. Mizuno, M. Murata, H. Nishihara, S. Yoneyama, M. Minakata, T. Ohmori, M. Sakai, M. Fujii: *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.*, **1767**, 653 (2007)

Solar-Energy Conversion Technology Using Photosynthetic Functionality of Cyanobacteria

Yoshinori YAMANOI and Hiroshi NISHIHARA*

Dept. of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo

E-mail: nisihara@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Abstract: Photosynthesis is the most impressive phenomena on earth because of the 100%-efficient photoelectric conversion. In this paper, we would like to introduce bio-solar batteries and bio-photosensors using photosynthetic protein complexes of cyanobacteria.

Keywords: Photosystem/Bio-Solar Battery/Bio-Photosensor/Cyanobacteria