

太古の地球における酸素の起源 ～酸素発生はアミノ酸変換によって始まった～

【本研究のポイント】

- ・太古に地球において光合成による酸素発生がいつ、どのように始まったのかは地球生命史における大きな謎である。
- ・酸素発生酵素である光化学系Ⅱ^{注1)}において触媒部位を構成するアミノ酸（アスパラギン酸、グルタミン酸）を遺伝子レベルで他のアミノ酸に改変すると、タンパク質合成後に本来のアミノ酸に変換され、酸素発生能を回復する。
- ・祖先型光化学系Ⅱにおけるアミノ酸変換が、太古の地球の光合成酸素発生の起源となった可能性がある。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学理学研究科の野口 巧 教授、嶋田 友一郎 特任助教（研究当時）、長尾 遼 特任助教（研究当時）、北島(井原) 智美 研究員、松原 巧 博士前期課程学生の研究グループは、理化学研究所環境資源科学研究センターの堂前 直 ユニットリーダーおよび鈴木 健裕 専任技師との共同研究により、光合成酸素発生酵素である光化学系Ⅱのアミノ酸変換が、太古の地球における酸素発生の起源となったという新たな仮説を提唱しました。

光合成による酸素発生は、植物やシアノバクテリア^{注2)}の光化学系Ⅱタンパク質中の酸素発生系^{注3)}において、光エネルギーによる水の分解として行われます。酸素発生系を構成するアミノ酸（アスパラギン酸またはグルタミン酸）を遺伝子レベルで別のアミノ酸に改変すると、それらのアミノ酸はタンパク質合成後に本来のアミノ酸に変換され、酸素発生が回復する現象を見出しました。

このタンパク質レベルでのアミノ酸変換によって、祖先型光化学系Ⅱにおいて最初の酸素発生系が形成され、太古の地球において光合成による酸素発生が始まったと推測されます。

本研究成果は、2022年7月21日付イギリス科学雑誌「Nature Communications」オンライン版で掲載されました。

【研究背景】

約 24 億年前に起こった「大酸化イベント」^{注4)} によって地球大気中の酸素濃度が急上昇し、酸化型大気が形成されました。それにより酸素呼吸生命が誕生し、その後の生命の進化と繁栄がもたらされました（図 1）。この地球大気中の酸素濃度上昇は、酸素発生型光合成を完成させたシアノバクテリアの繁殖が主な原因であると考えられています。しかし、大酸化イベントの数億年前から酸素の存在を示す多くの痕跡が報告されており、光合成による酸素発生がいつ、そして如何にして始まったのかは未だ解明されておらず、地球生命史上の大きな謎として残されています。

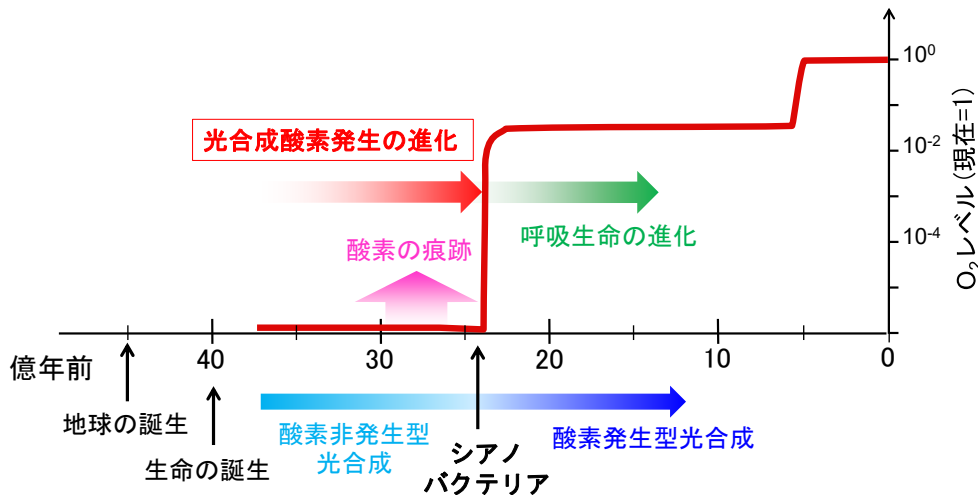


図 1 地球と生命の共進化（地球大気中の酸素濃度の変遷）

植物、藻類、シアノバクテリアが行う光合成による酸素発生は、光化学系 II に存在する酸素発生系において、光エネルギーによる水の分解（水の電気分解の陽極の反応と相同）として行われます（図 2）。酸素発生系は、触媒中心であるマンガクラー^{注5)}と、それを取り囲む 6 つのカルボキシル配位子（アスパラギン酸、グルタミン酸、C 末

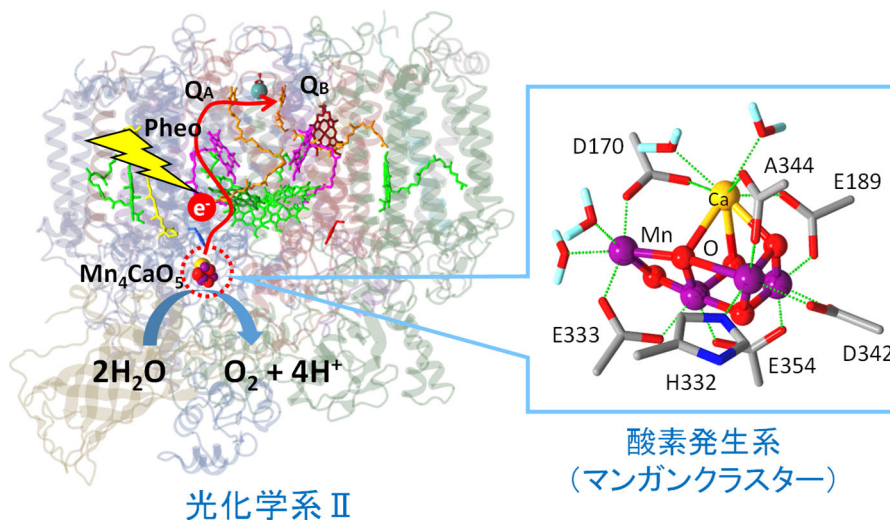


図 2 光化学系 II における酸素発生系（マンガクラー）

端)と一つのアミノ酸残基によって構成されます。しかし、光化学系IIにおける酸素発生能の獲得の進化過程は全く不明でした。

【内容】

本研究では、シアノバクテリアの光化学系IIタンパク質(D1タンパク質)遺伝子への変異導入によって、酸素発生系を構成するカルボキシルアミノ酸(アスパラギン酸、グルタミン酸)を他のアミノ酸(ヒスチジン、アスパラギン、グルタミンなど)に改変しました。それらの変異光化学系IIの反応およびアミノ酸配列を赤外分光解析および液体クロマトグラフ質量分析を用いて調べた結果、改変されたアミノ酸は、mRNAの翻訳後にタンパク質レベルで本来のアミノ酸に変換され、酸素発生能が回復することが明らかとなりました(図3)。このアミノ酸変換は、光酸化されたマンガンイオンを触媒とする翻訳後アミノ酸修飾によると考えられます。これらの結果から、光化学系IIは、タンパク質レベルでの翻訳後アミノ酸修飾により、酸素発生系のアミノ酸を活性型アミノ酸(アスパラギン酸、グルタミン酸)に変換し、酸素発生能を獲得する機構を持つことが示されました。

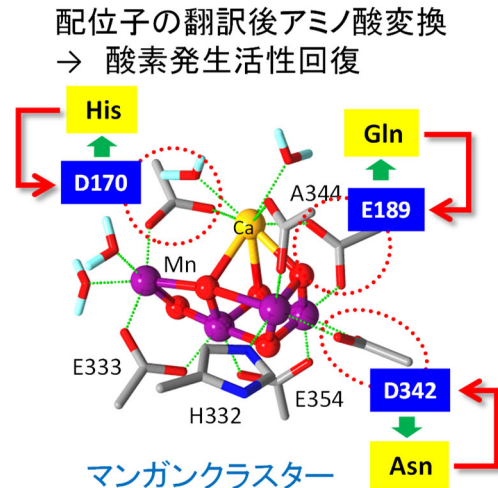


図3 酸素発生系の変異体における翻訳後アミノ酸変換

これらの実験結果から、本研究では、光化学系IIの翻訳後アミノ酸変換が、太古の地球における酸素発生の起源と進化に重要な役割を果たしたという仮説を提唱しました(図4)。祖先型光化学系IIにおいて、最初に結合したマンガンイオンの周囲のアミノ酸が翻訳後アミノ酸修飾によってアスパラギン酸またはグルタミン酸に変換され、複数のカルボキシル配位子が形成されます。そこに、始原的なマンガンクラスターが構築

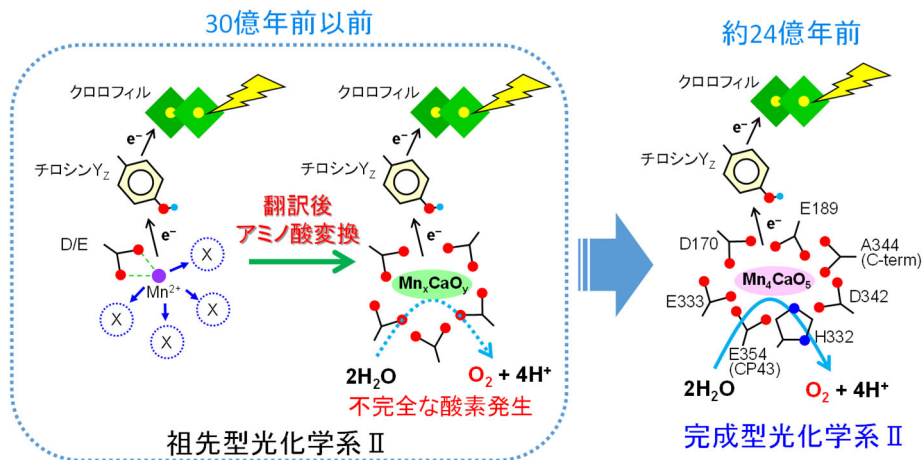


図4 祖先型光化学系IIにおける酸素発生機構の仮説

され、不完全な水分解による酸素発生が起こります。これが光合成による酸素発生の起源となります。そして、光化学系Ⅱタンパク質における、プロトンおよび水分子の移動経路や酸素への防御機構などが次第に整えられ、完成型酸素発生系をもつ現在の光化学系Ⅱに進化したと考えられます。こうした翻訳後アミノ酸変換による酸素発生の起源は非常に古く、生命が光合成を始めた時期にまで遡る可能性があります。

【成果の意義】

シアノバクテリアにおける光化学系Ⅱの完成による酸素発生は、太古の地球環境を変え、その後の生命の進化を決定づけました。本研究により、この地球と生命の歴史を変えた光合成酸素発生の起源が、祖先型光化学系Ⅱタンパク質における翻訳後アミノ酸変換にある可能性が示されました。タンパク質の翻訳後修飾によるアミノ酸変換は、通常、タンパク質を不活性化し、老化や病気を引き起こします。光化学系Ⅱにおける翻訳後アミノ酸変換は、逆にタンパク質を活性化し、酸素発生能を発現するという、極めて特異な現象を示します。これは、DNAの遺伝情報がRNAを経てアミノ酸配列を決めるという、生命の基本をなす「セントラルドグマ」を超えた機構であり、それが地球と生命の共進化を引き起こした光合成酸素発生の起源となったことは、極めて重要な意味を持ちます。

本研究は、文部科学省「新学術領域研究：光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光-物質変換系の創製（2017-2021年度）」の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1) 光化学系Ⅱ：

光合成電子伝達鎖の酸化側末端に位置するタンパク質複合体であり、光エネルギーを用いて水分子から電子を引き抜き、プラストキノン還元してプラストキノールを生成する機能を持つ。D1, D2, CP43, CP47タンパク質など20以上のタンパク質サブユニットからなる。光化学系Ⅰとともに、光合成による光エネルギー変換の中心的役割を担う。

注2) シアノバクテリア：

酸素発生型光合成を行う原核生物。藻類や植物が持つ葉緑体の祖先であると考えられている。

注3) 酸素発生系

光化学系Ⅱにおける水分解・酸素発生反応の触媒部位。マンガングラスタと其の配位子(D1-D170, D1-E189, D1-H332, D1-E333, D1-D342, D1-A344(C端), CP43-E354, 4つの水分子)、および近傍アミノ酸よりなる。S₀状態からS₄状態までの5つの中間状態の光誘起サイクルとして、水分子を酸素とプロトンに分解する。

注 4) 大酸化イベント :

約 24 億年前に、本来還元型であった地球大気の酸素濃度が急上昇し、酸化型大気が形成された事象。

注 5) マンガンクラスター :

光化学系 II に結合する酸素発生系の触媒中心。暗中で安定な S₁ 状態では、Mn₄CaO₅ 組成の「歪んだ椅子」型構造を持つ。

【論文情報】

雑誌名 : Nature Communications

論文タイトル : Post-translational amino acid conversion in photosystem II as a possible origin of photosynthetic oxygen evolution

著者 : Yuichiro Shimada, Takehiro Suzuki, Takumi Matsubara, Tomomi Kitajima-Ihara, Ryo Nagao, Naoshi Dohmae, Takumi Noguchi (本学関係者に下線)

DOI: 10.1038/s41467-022-31931-y

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-022-31931-y>