



Title	光合成の機作
Author(s)	田宮, 博; 千葉, 保胤
Citation	觸媒, 5, 82-99
Issue Date	1949-02
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22405">http://hdl.handle.net/2115/22405</a>
Type	bulletin (article)
File Information	5_P82-99.pdf



[Instructions for use](#)

# 光 合 成 の 機 作

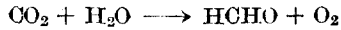
The Mechanism of Photosynthesis

田 宮 博・千 葉 保 胤\*)

Hiroshi Tamiya and Yasutane Chiba

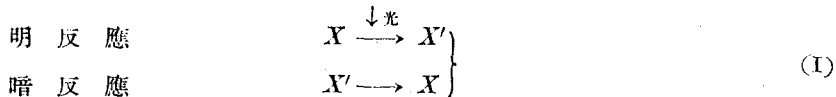
## 緒 論

綠色植物によつて行はれる光合成の反應は



なる非自發的の變化が光のエネルギーの導入によつて遂行せられるものである。植物體にはこの光化學的反應の實現に必要な觸媒的要素があり、その要素の中の少くとも一つが葉綠素である事は周知の通りである。植物に充分量の  $\text{CO}_2$  と水とを與へて光合成を行はせる時、若し與へる光が充分強ければ光合成速度は溫度によつて變化するが、光が極めて微弱な時には速度は溫度に無關係となる。この事實は上記の反應が單純な光化學的變化ではなく、光化學的變化と光には直接關係のない通常の化學變化とが逐次的に生起する事によつて行はれると考へれば良く理解せられる。

今光合成反應の實現に必要な生體內要素を假りに單一なものとして看做さう。 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  が飽和的に與へられた條件(以下總てこの條件のみについて考察する)では該要素はこの兩物質で飽和されると考へられやう。その時の該要素を  $X$  で表せば上に述べた明暗二段階の逐次反應は次式で示される。



但し  $X'$  は該要素に光のエネルギーの導入された形を表はすものとする。茲には  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の導入及び  $\text{HCHO}$  と  $\text{O}_2$  の生成を表示しなかつたが、それ等は夫々明暗兩變化の何れかに伴つて起るものと考へて良い。定常状態に於ては光合成反應の速度(通常これを  $\text{O}_2$  の生成速度で測る)は明反應或は暗反應の速度に等しい。

光合成に必要な生體內要素を以上の様く單一なものとして考へる事は經驗的な諸事實に照らして充分なものとは云へない。葉綠素は確かに一要素であり、且それは明反應の部分に關與するものと考へられるが、その他に少くとも一つ暗反應に關與する觸媒的要素がある事を示す諸事實がある。例へば光合成反應は微量の青酸によつて阻害されるが、その阻害は光が強い時のみ現はれ、弱い時には現はれない。この事は青酸が暗反應で働いてゐる觸媒的要素と結合(青酸が葉綠素と結合する事は實驗的事實から考へ難い)して、その作用を容する爲と考へれば説明せられる。斯かる見地から明・暗兩反應段階に夫々一つ宛の觸媒的要素(前者に對しては光化學的觸媒、即ち所

\*) 東京大學理學部植物學教室

光 合 成 の 機 作

増感劑) と考へて光合成の機作模式を書けば次の如きものとなる。



茲に  $S$  及び  $S'$  は増感劑及びその勵起型,  $E_1$  及び  $E_2$  は夫々暗反應に於ける觸媒的要因が  $S'$  と反應する前及び反應の後にとる形を表はすものである。

光合成反應の機作模式として現在迄に提案されたものは極めて多數あるが, 反應速度論の見地からすればその大部分は上述の (I) 或は (II) の何れかに他ならないか, 或はそれ等を稍々複雑化したものに過ぎない。

さて此等二つの基本的な機作模式の何れを考へるとしても兎に角光合成を行つてゐる生體には光のエネルギーの導入さるべき系(第 I 模式では  $X$ , 第 II 模式では  $S$ ) があり, それが何等かの様式で變化(暗反應)を行ふ事によつて光合成反應が遂行されるのである。今その系のみを注目し, その變化を次式で表はす事にする。



茲に  $I$  は光の強さ,  $k_i$  は  $A$ -系の光化學的變化の速度恒數 ( $A$  の吸光係數に當る),  $k$  は  $A'$  の暗反應の速度恒數である。生體内に於ける  $A$ -系の全濃度 ( $[A] + [A']$ ) を  $a$  とすれば  $I$  なる強さの光の下で起る光合成 ( $\text{CO}_2$  量は飽和的) の定常的速度  $V$  は

$$V = \frac{k k_i I a}{k_i I + k} \quad (3)$$

で表はされる。實驗的に求められる  $V$  と  $I$  との間の函數關係は大體ではあるがこの式の示す所に一致してゐる。

さて植物に定常的に  $I$  なる強さの光を與へた場合の光合成速度  $V$  と  $I$  との關係からは  $k$  と  $k_i$  なる値の比は求められるが, それ等の絶對値は求められない。又  $A$ -系の濃度たる  $a$  も決定され得ないのである。ところで若し光合成の反應機作が實際 (1) (2) の兩式で示あれ得る様なものならばこれ等の諸値は次の如き方法で求められる筈である。

植物に光を當てる場合に, 一定の強さの光を定常的に連續的に與へる代りに, 極めて短時間で完結する閃光を一定の間隔を置いて繰返へし與へる事にする。觀察された光合成の量から一閃光當りの光合成量が計算され得るが, その値は閃光の強さと, 閃光間の間隔によつて種々の値をとる筈である。

今一閃光當りの光合成量 (mol/g) を  $\delta$ , 閃光間の間隔を  $t_p$  (sec), 一閃光の強さ (エネルギー sec·Lux 又は erg/cm<sup>2</sup>) を  $f$  とする。  $f$  は閃光の光度を  $I$ , その繼續時間を  $t_p$  とした時

$$f = \int_0^{t_D} I dt$$

表はされる値である。茲に  $t_D$  は  $t_D$  に比して充分小なる値であるとする。

若し閃光が與へられてゐる間に  $A$  から  $A'$  が生成する速度が

$$\frac{d[A']}{dt} = k_i I[A]$$

表はされ、閃光間の暗黒時間中に  $A'$  から  $A$  が生起する速度が一次反應的で

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A']$$

で表はされ得るものとすれば間歇照射によつて外見上定常的に光合成が行はれた時の  $\delta$  は次式によつて表はされる事が知られる。

$$\delta = a(1 - e^{-k_i f}) \left[ \frac{e^{k t_D} - 1}{e^{k t_D} - e^{-k_i f}} \right] \quad (4)$$

$\delta$  は  $f$  或は  $t_D$  が增大するにつれて増大し遂には或る一定値に達する。 $f$  も  $t_D$  も共に充分大でこれ等の兩値に關せず一定値となつた一閃光當りの光合成を  $\Delta_m$  とすれば (4) から導かれる様に

$$\Delta_m = a \quad (5)$$

である。 $f$  のみが充分大で  $t_D$  のみの函數となつた  $\delta$  を  $\delta_m$  とすれば

$$\delta_m = \Delta_m(1 - e^{-k t_D}) \quad (6)$$

であり、 $t_D$  が充分大で  $f$  のみの函數となつた  $\delta$  を、 $\Delta$  で表はせば

$$\Delta = \Delta_m(1 - e^{-k_i f}) \quad (7)$$

となる。 $\Delta_m$ ,  $\delta_m$ ,  $\Delta$  等が實驗的に求められれば上式から  $a$ ,  $k$  及び  $k_i$  が夫々決定せられる事になる。

間歇照射法によつて光合成を研究する事は以上の様な意味で甚だ重要なのである。從來この種の實驗は専ら米國の學者によつて行はれて來たが就中 1932~3 年に Emerson 及び Arnold [Journ. gen. physiol., 15 (1932), 391; 16 (1933) 191] の發表した實驗結果は最も重要なものとして多くの光合成研究者にとつて基礎的知見となつてゐる。

Emerson 及び Arnold が綠藻 *Chlorella pyrenoidosa* を用ひて行つた實驗によると  $\Delta_m$  即ち  $a$  は約  $3.5 \times 10^{-8}$  mol/g で溫度によつて變化しない。【之に反して  $k$  (1/sec) は溫度により著しく變化し  $25^\circ$  で約 83.3,  $5.0^\circ$  で約 12.5,  $1.1^\circ$  で約 5.0 であつた。又  $\Delta$  と  $\Delta_m$  の關係も大體 (7) 式の示す如き指數函數で表示され得る。これ等の結果は光合成の反應が (1) (2) 兩式で示された二段階からなると云ふ假定を充分裏付けるものと考へられたのである。そのみでなく彼等の實驗結果から更に注目すべき結論が導き出された。抑も上述の機作模式に於ける  $A$ -系なる要素としては何よりも先づ葉綠素が考へられる。*Chlorella* の藻體では葉綠素の濃度は大體

$7 \times 10^{-5}$  mol/g である。然るに既述の如く  $a$  は  $3.5 \times 10^{-8}$  mol/g であつて、前者はこれの 2000 倍に當るのである。

この事を説明する爲に Wohl [Ztschr. f. physik Chem., B. 37 (1937), 105, 122, 169; 186, 209] 等は次の如き假説を案出した。生体内では葉緑素は個々の分子として明反應に關與してゐるのでなく、(若し個々の分子として關與してゐるものとすれば  $a$  は葉緑素の濃度に等しくなければならぬ) 約 2000 個の分子が一團となつて一分子の  $\text{CO}_2$  の還元に必要な輻射エネルギー媒介の役割を演じてゐるのであると。  $\text{CO}_2$  分子一個の還元には 2000 個の分子より成る葉緑素の集團の外に他にも何等かの要素が必要と思はれるがそれ等を包含した同化機構の單位を Wohl は「還元個所」と名づけ、その濃度が  $a$  によつて示されると主張するのである。この主張はその後多くの人々の注目を惹き現在では光合成機作説の中での一つの定説と迄看做されるに至つた。

さて筆者等は光合成の機作に關して數年來研究を行つて來たが、Emerson 等の實驗を詳細に検討するに及んでその報告に根本的な缺陷がある事を見出した。その一は彼等の實驗に於て溫度に關係なく一定であると見られた  $A$ -値は實は眞の  $A_m$ 、即ち閃光が飽和的に強い場合の  $A$ -値でないこと云ふ事である。該實驗で得られてゐる  $A$ -値は  $1.2 \times 10^{-8}$  であつて後に彼等自身が更に強い閃光を用ひて得た  $3.5 \times 10^{-8}$  なる値に比して明かに小さい。この實驗に用ひられた閃光が飽和的でなかつた事は彼等自身がその報告の中で「 $A$ -値は閃光の強さと殆んど直線關係を示すものである」と云ふ意味の事を述べてゐる事からも判明する。

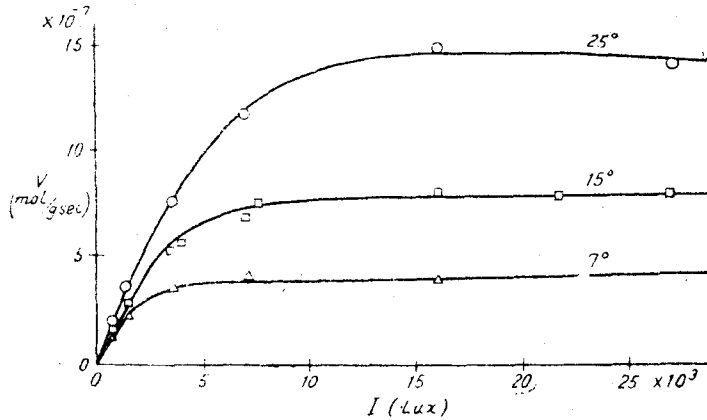
彼等が [葉緑素濃度]:  $A_m$  なる比が 2000:1 なる事を見出したと云ふ實驗も甚だ不完全なものである。この實驗は  $t_D = 0.083$  秒なる條件で行はれてゐるが、その條件で果して閃光の強さが飽和的であつたと云ふ事の證明は行はれてゐない。用ひられた閃光は  $t_D = 0.048$  秒なる條件では辛じて飽和的の強さであつたと云ふ證明はある。然し(4)式からも判る通り、閃光の強さに關する飽和の状態は  $t_D$  が大なる程強い光でなければ到達しないのである。従つて報告されてゐる  $A_m$ -値は恐らくは眞の  $A_m$ -値より小なるものであつたと推定されねばならない。この實驗に於ては兎に角前述の實體に於けるよりは強い閃光が用ひられ、従つて大なる  $A$ -値が得られてゐるが、この  $A$ -値が實際彼等の主張する如く溫度によつて變化しないか否かに就ては何等検討がなされてゐないのである。

要之 Emerson 等の實驗結果からは  $A_m$  の眞の値も、又それが果して溫度によつて變化しないか否かも確言する事が出來ない。従つて彼等の研究結果を以て直ちに前述の機作模式が證明されたと考へる事は出來ないのみならず、況んや葉緑素集團の説に至つてはその存立の根底が危ぶまれるのである。吾々は以上の點に検討を加へる爲に Emerson 等の用ひた Chlorolla に近縁の *Chlorella ellipsoidea* を材料として閃光實驗を實施した。以下先づその實驗結果を記述し、次いでそれに基づいて若干の理論的考察を試みる。

實 驗 結 果

實驗方法の上で吾々の研究が Emerson 等のと異なる點は彼等が Neon-ランプを用ひて間歇照射の光源としたのに対し吾々は白熱電燈を光源とし、廻轉セクターによつて任意の  $t_D$  及び  $t_R$  を得る様にした事である。Emerson 等の用ひた閃光の強さは如何程であつたか判明しないが、吾々の追試の結果に徴すると極めて微弱なものであつたと推定される。吾々の實驗装置では光源の荷電を高め、 $t_R$  を差支へない程度 ( $t_D$  に比し充分小なる範圍内で) 増大する事により、閃光の強さ  $f$  を 990 Lux-sec に迄増大する事が出来た。

温度の影響を見る爲に 25°, 15°, 7° の三條件で實驗を行つた。先づこの三温度に於いて連続光を與へた場合の光合成速度  $V$  が光の強さ  $I$  によつて如何に變化するかを示すと第一圖の通りである。



第 一 圖

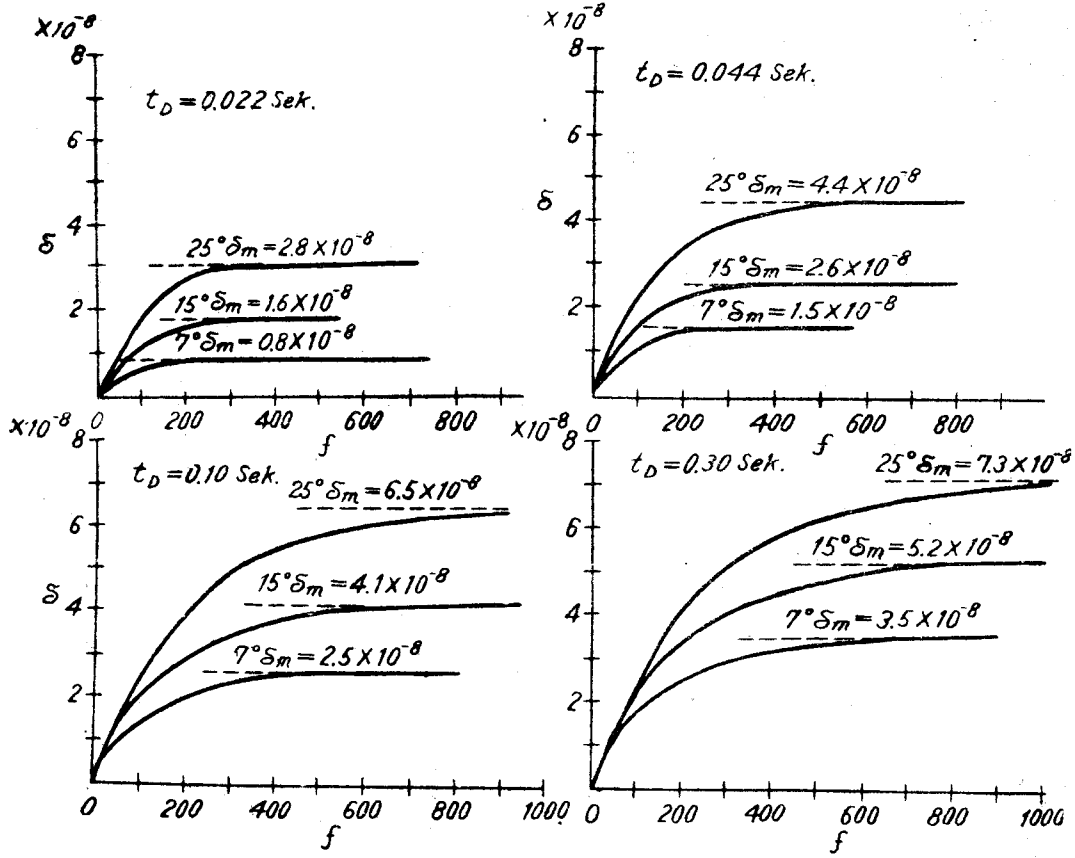
最初に述べた様に光の強い時には  $V$  は温度によつて變化する弱光では  $V$  は温度に關せず且  $I$  との間に直線關係を示す。その直線の傾斜は

$$\left(\frac{dV}{dI}\right)_{I \rightarrow 0} = 2.5 \sim 3.0 \times 10^{-10} (\text{mol/g} \cdot \text{sec} \cdot \text{Lux}) \quad (8)$$

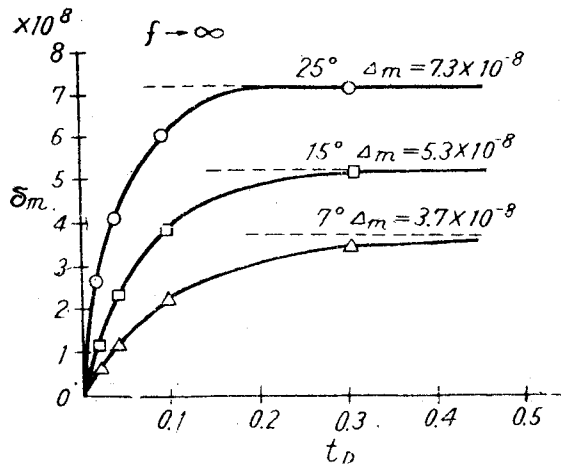
である。

さて吾々は先づ一閃光當りの光合成  $\delta$  が閃光の強さ  $f$  (Lux-sec) の値によつて如何に變化するかを各温度及び種々の  $t_D$  に就て檢べた。その結果を第二圖に示す。一定の  $t_D$  では  $\delta$  は  $f$  の増大と共に次第に増大して遂に或る一定値に達する。この一定値を  $\delta_m$  とすれば  $\delta_m$  は温度に依存し、又一定温度では  $t_D$  が大なる程大となる。

$\delta$  の  $f$  に關しての「飽和状態」は  $t_D$  が大なる程大なる  $f$  でなければ達せられない。 $\delta_m$  の温度依存性は  $t_D$  が小なる程著しく、 $t_D$  の増大と共に減少するが皆無となる傾向は認められない。この事は求められた  $\delta_m$  値を  $t_D$  の函數として示す圖を作つて見ると明瞭に認められる。(第三圖



第 二 圖



第 三 圖

参照)

次に述べる  $\delta-t_D$  曲線の形を参照してこの圖に於ける  $\delta_m-t_D$  曲線が  $t_D \rightarrow \infty$  の時如何なる極限值に落ちつくかを推定する事が出来る。この極限值こそ  $\Delta_m$  に外ならない。即ち  $\Delta_m$  値は

25° に於て	$7.3 \times 10^{-8}$ mol/g
75° " " "	5.3 " "
7° " " "	3.7 " "

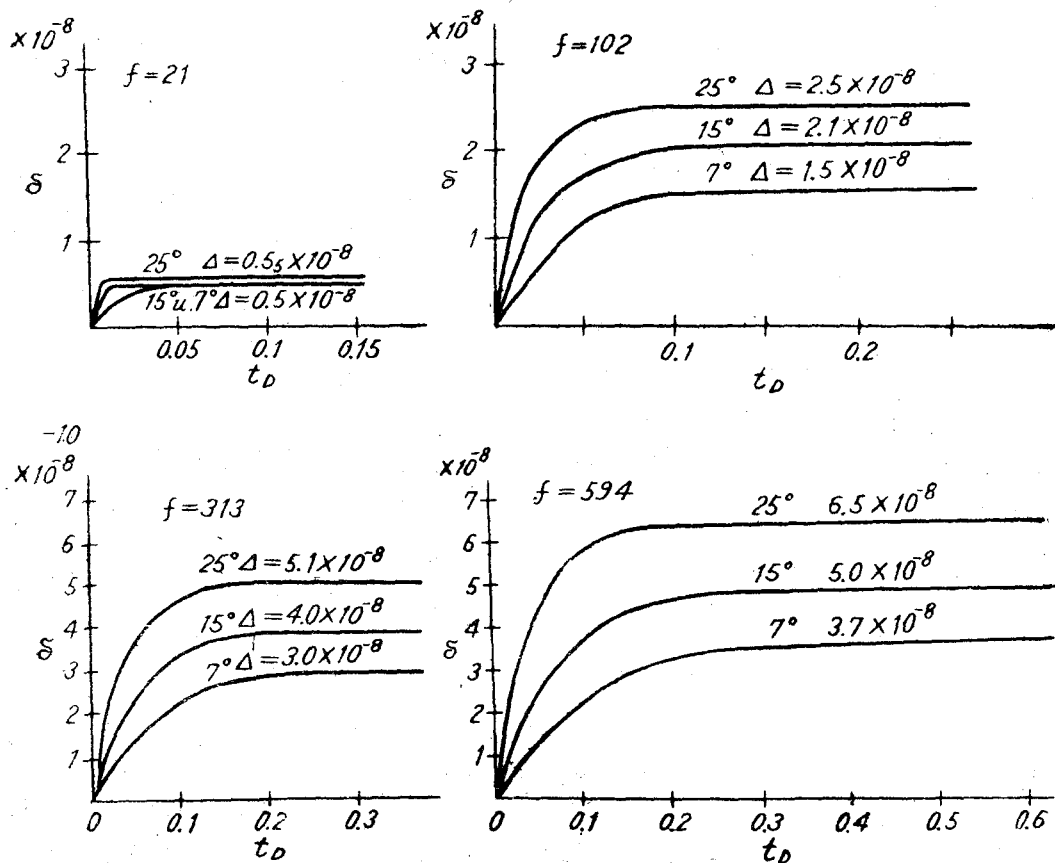
であつて Emerson 等の報告とは異り温度により變化するのである。

尚、 $I$ -關係に於けると同様に  $f$  が小なる時には  $\delta$  と  $f$  との間に直線關係が成立し、且つその直線の傾斜は温度に關せず、又  $t_D$  にも關しないで一定である。注目すべき事にその直線の傾斜は

$$\left(\frac{d\delta}{df}\right)_{f \rightarrow 0} = 3.0 \sim 3.5 \times 10^{-10} (\text{mol/g} \cdot \text{sec} \cdot \text{Lux}) \quad (9)$$

であつて、前記の  $\left(\frac{dV}{dI}\right)_{I \rightarrow 0}$  に等しい。

次に吾々は種々なる  $f$  に於て  $\delta$  が  $t_D$  により如何に變化するかを検べた。その結果を圖示す



第 四 圖

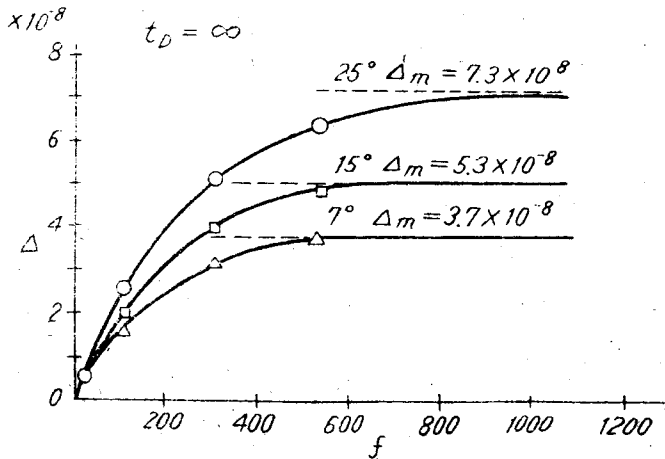


れば第四圖の通りである。

何れの場合にも  $t_D$  が大となると  $\delta$  は或る極限值に近づくがその極限值  $\Delta$  は  $f$  が小なる時は温度により殆んど變化せず  $f$  の増大と共に温度依存性を増す。

$f = 21$  の條件で行つた實驗の結果は Emerson 等の第一の實驗結果と全く同様である。即ち  $\Delta$  が温度によつて變化せずと云ふ結果を Emerson 等が得たのは彼等の用いた閃光が極めて弱かつた爲である事は疑ふ餘地がない。

上の實驗から得られた  $\Delta$  値を用ひて  $\Delta$ - $f$  曲線を描いて見ると第五圖の通りであつて各曲線

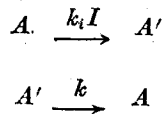


第五圖

は夫々先に擧げた極限值  $\Delta_m$  に漸近的に近づいて行く。この實驗の結果からも  $\Delta_m$  値が温度によつて變化する事は確證されたと云へやう。  $\Delta_m$  値が温度によつて變化するとすれば最初に述べた機作模式は明かに妥當でない。然らばこれに代へらるべき機作模式は如何なるものであらうか。

### 理 論

前述の機作模式に於て吾々の考へた事は光のエネルギーの導入されるべき系  $A$  から生じた  $A'$  なる要素が暗反應に於て總て有効に無駄なく光合成産物の生成を惹き起すと云ふ事であつた。  $\Delta_m$  が温度によつて變化するものとすれば、以上の假定は妥當でないと斷定されねばならない。即ち  $A$  から生じた  $A'$  なる要素は總てが有効に光合成産物の生成を惹き起すのではなく、その内の一部分は無効な變化をなすと考へられねばならない。實際今

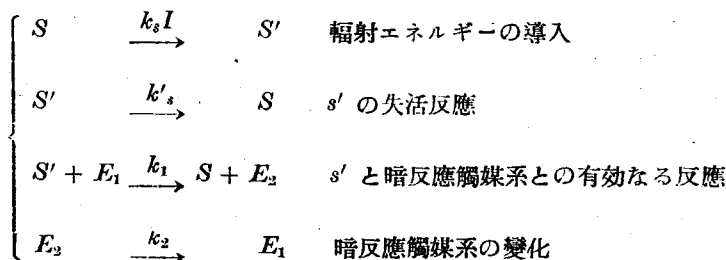


なる二變化の外に  $A'$  の失活反應を想定して閃光實驗に於ける  $\Delta_m$  値を理論的に導いて見ると、その値は失活反應の速度恒數及び暗反應の速度恒數（共に温度によつて變化するものと考へられ

る)を含んだものとなるのである。現在迄に得られた種々の知見によれば光合成の機作には増感劑  $S$  と暗反應の觸媒の要素  $E$ -系とが關與すると考へる事が妥當である事は既に述べた通りである。輻射エネルギーは  $S$ -系を媒介として  $E$ -系に導入されるが、上述の意味の失活現象は  $S$ -系で起るかも知れず、 $E$ -系で起るかも知れず又それ等の雙方で起るかも知れない。それ等の可能性の内最も確からしく、且つ又假定として最も簡單明瞭なのは増感劑  $S$  に於て失活現象が起ると云ふ想定である。以下吾々は斯かる假定の下に機作模式を想定し、それより導かれる結論がどの程度實驗事實に對應するかを検討しやう。

(1) 一次失活反應模式

$S$  より生ずる勵起型  $S'$  の失活反應として先づ考へられるのは、その反應が一次反應的に生起する場合である。斯く考へて最も簡潔な機作模式を立てると次の如きものとなる。



$S$ -系の全濃度及び  $E$ -系の全濃度を夫々  $C, e$  とする。即ち

$$[S] + [S'] = C$$

$$[E_1] + [E_2] = e$$

先づ光合成が連続光の下で定常的に生起する場合を考へるとその速度と光の強さ  $I$  との間の關係は次の二次方程式で表はされる。

$$k_1 V^2 - [k_1 k_2 I C + k_2 k_3 I + k_2 k'_s + k_1 k_2 e] V + k_1 k_2 k_3 I C e = 0 \quad (10)$$

従つて光が極めて弱い場合の  $V$  と  $I$  との關係は

$$\left( \frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0} = \frac{k_1 k_3 C e}{k'_s + k_1 e} \quad (11)$$

となる。

實驗によればこの關係は温度によつて變化しない。 $k'_s$  も  $k_1$  も温度によつて變化するものであるにも拘らず上の値が温度に無關係である爲には—— $k'_s$  と  $k_1$  の温度係数が全く等しいと云ふ特別な假定を設けない限り—— $k'_s$  が  $k_1 e$  に比して無視され得る程度に小であると考へざるを得ない。

$$k'_s \ll k_1 e$$

であるとすれば (11) 式は

$$\left( \frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0} = k_3 C \quad (12)$$

となり、 $k_s$  も  $C$  も温度に關しない値であるから實驗事實に符合する。

$S$  なる系として最も可能性の考へられるものは葉綠素である。Chlorella 藻體には大體  $7 \times 10^{-5}$  mol/g の濃度で葉綠素が含まれてゐる。従つて今

$$C = 7 \times 10^{-5} \text{ mol/g} \quad (13)$$

と想定すれば (8) により  $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$  は既知であるから (12) により  $k_s$ -値が求められる。

$C$  が上の如き値であるとすれば後に述べる様に閃光實驗の結果から

$$k_1 C \gg k_2 \quad (14)$$

と云ふ關係が成立せねばならない。 $k_2$  が  $k_1 C$  に比し無視され得る程度に小ならば (10) 式は

$$k_2 \varepsilon - V = \frac{k_2 k'_s}{k_1} \frac{V}{(k_s C I - V)} \quad (15)$$

と書きなほせる。吾々の考へた模式が連続光實驗の結果に背馳しない爲にはこの式の示す様に  $V$  と  $\frac{V}{k_s C I - V}$  との間に直線關係が成り立たねばならない。

實際この兩値の間には  $k_s C = 3.0 \times 10^{-10}$  とした場合何れの温度についても満足すべき直線關係が認められる。この關係を圖に描くと (15) 式が示す様に直線と座標の兩軸との交點から  $k_2 \varepsilon$  と  $k_1 \varepsilon / k'_s$  とが求められる。(求められた値は第一表に掲げてある。)

次に閃光實驗の場合に一閃光當りの光合成  $\delta$  と閃光間の間隔  $t_D$  と閃光の強さ  $f$  との間に如何なる關係が成り立つかを考察すると次の如き式が得られる。(但し前述の如く  $k'_s \ll k_1 \varepsilon$  と假定して)

$$t_D = \frac{\delta}{k_2 \varepsilon} + \frac{1}{k_1 \varepsilon} \ln \left[ 1 + \frac{(1 - e^{-k_s f})(e^{\frac{k'_s \delta}{k_2 \varepsilon}} - 1)(k'_s C + k_2 \varepsilon)}{k'_s (1 - e^{-k_s f}) C - k_2 \varepsilon (e^{\frac{k'_s \delta}{k_2 \varepsilon}} - 1)} \right] \quad (16)$$

従つて  $t \rightarrow \infty$  の時の  $\delta_m$  と  $t_D$  との關係は

$$t_D = \frac{\delta_m}{k_2 \varepsilon} + \frac{1}{k_1 \varepsilon} \ln \left[ \frac{k'_s C e^{\frac{k'_s \delta_m}{k_2 \varepsilon}}}{k'_s C + k_2 \varepsilon - k_2 \varepsilon e^{\frac{k'_s \delta_m}{k_2 \varepsilon}}} \right] \quad (17)$$

$t_D \rightarrow \infty$  の時の  $\Delta$  と  $f$  との關係は

$$\Delta = \frac{k_2 \varepsilon}{k'_s} \ln \left[ \frac{k'_s C (1 - e^{-k_s f}) + k_2 \varepsilon}{k_2 \varepsilon} \right] \quad (18)$$

$t_D$  も  $f$  も  $\infty$  なる時の  $\Delta_m$  は

$$\Delta_m = \frac{k_2 \varepsilon}{k'_s} \ln \left[ \frac{k'_s C}{k_2 \varepsilon} + 1 \right] \quad (19)$$

即ち  $\Delta_m$  は温度によつて變化する値となり吾々の考へた模式は—— 少くとも定性的に—— 實驗事實に合致する。

又 (16) 式から

$$\left(\frac{d\delta}{df}\right)_{f \rightarrow 0} = k_s C \quad (20)$$

なる事が知られる。これと (12) より

$$\left(\frac{d\delta}{df}\right)_{f \rightarrow 0} = \left(\frac{dV}{dI}\right)_{I \rightarrow 0} = k_s C \quad (21)$$

となり。これ亦實驗事實に良く符合するのである。

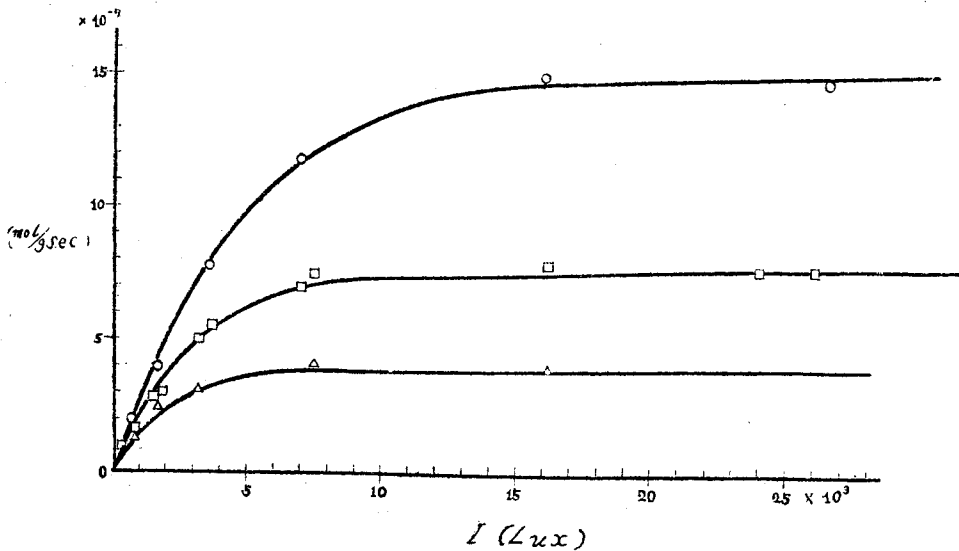
$\Delta_m$  を表はす (19) 式は各恒數の値を決定するのに重要な手懸りを與へる。C が既知であるとすれば實驗的に求められた  $\Delta_m$ -値から圖示法によつて  $k'_s/k_{2s}$  なる比が決定される。(従つて  $k'_s C/k_{2s}$  なる比を知られるが計算によればこの比は  $10^3$  乃至  $10^4$  の桁數である。従つて  $k'_s C \gg k_{2s}$  であり、一方先に歸納せられた  $k'_s \ll k_{1s}$  なる關係があるから  $k_1 C \ll k_2$  でなければならぬ。) 所で  $k_{2s}$  は光に連続光の場合の解析から知られてゐるから  $k'_s$  が求まる。又同じく  $k_{1s}/k'_s$  が知られてゐるから、 $k'_s$ -値が判明すると  $k_{1s}$  が決定され得る。

斯くて吾々の考へた模式について  $k_s, k'_s, k_{1s}, k_{2s}$  の諸値が總て求められるのである。第一表に各溫度についてのこれ等の値を掲げる。

第一表

	$k_s$ (1/Lux·sec)	$k_s$ (1/sec)	$k_{1s}$ (1/sec)	$k_{2s}$ (mol/g·sec)	$k_{1s}/k'_s$	$k'_s/k_{2s}$
25°		202	1010	$16.3 \times 10^{-7}$	5.0	$1.24 \times 10^3$
15°	$4.3 \times 10^{-6}$	142	525	8.0 "	3.7	1.77 "
7°		107	300	4.0 "	2.8	2.67 "

所でこれ等の値を先に得られた諸式に適用して  $\delta_m-t_{11}$ -關係や、 $\Delta-f$ -關係を求め實驗事實と對

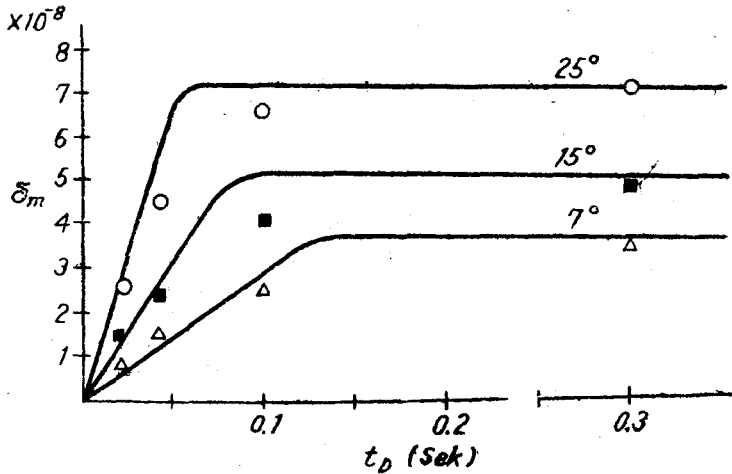


第六圖

光合成の機作

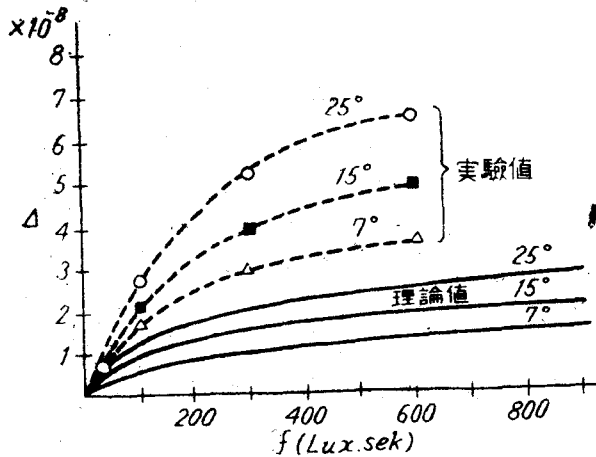
照して見ると意外な事が知られる。先づ(15)にあて嵌めて連続光の場合の  $V-I$  関係を求めるとこれは実験結果に良く一致する。(第六圖)

然るに(17)式にあて嵌めて得られた  $\delta_m-t_D$  曲線は第七圖に示す如く実験結果に良く合はない。実験で得られた曲線は滑らかな彎曲を示してゐるのに、理論曲線は殆んど二本の直線から成るものの様に急激に折れ曲つてゐる。



第七圖

更に著しい不一致は  $\Delta-f$  関係に於て認められる。即ち一次失活反應の機作模式から導かれる諸式は前述の様に定性的には良く実験事實に合致するのであるが、定量的には甚だしく実験事實から背馳した結果を與へるのである。この様式に缺陷ありとすれば恐らくは  $S'$  なるものの失活反應の形式に關してではなからうか。吾々は次にこの點に關して修正を加へ機作模式を新たにし

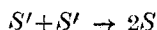


第八圖

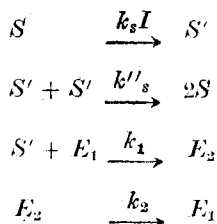
てその當否を實驗事實に問ふ事にしよう。

## (II) 二次失活反應模式

前述の模式に於ては  $S'$  の失活現象を一次反應の形式によるものと假定した。反應の形式として次に考へらるべきものは二次のもの、即ち反應式で表はせば



なる形式であらう。この失活反應の速度恒数を  $k''_s$  とし、他の反應は前回と同様にして次の如き模式を立てる事とする。



$[S'] + [S] = C$ ,  $[E_1] + [E_2] = \varepsilon$  とし  $C$  は葉綠素の濃度  $7 \times 10^{-5}$  mol/g であるとする事は前回と同様である。ただ今度は最初から

$$k_1 C \gg k_2$$

$$k''_s C \gg k_1 \varepsilon$$

なる二つの假定を前提する事にする。

先づ連続光の下で定常的に起る光合成の速度  $V$  と光の強さ  $I$  との間の關係を求めると次の如き  $V$  に関する三次方程式が得られる。

$$\begin{aligned} I^3 + \left[ \left( \frac{k_2 \varepsilon}{k_1 \varepsilon} \right)^2 k''_s - 2k_2 \varepsilon - k_s I C \right] I^2 \\ + k_2 \varepsilon [k_2 \varepsilon + 2k_s I C] V - (k_2 \varepsilon)^2 k_s I C = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

この式から

$$\left( \frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0} = k_s C \quad (23)$$

なる關係が導かれる。即ちこの値が溫度により變化しないと云ふ事實に符合する。

(22) 式は次の如く書きかへる事が出来る。

$$k_2 \varepsilon - V = \frac{k_2 \sqrt{k''_s}}{k_1} \times \frac{V}{\sqrt{k_s C I - V}} \quad (24)$$

$k_s C$  の値として實驗的に得られた  $\left( \frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0}$  の値  $2.6 \times 10^{-10}$  を用ひ、種々の光度  $I$  で得られた  $V$  値から  $V$  と  $\frac{V}{\sqrt{k_s C I - V}}$  との關係を圖示して見ると (24) 式の示す様な直線關係が認められる。その直線と二つの座標軸との交點から  $k_2 \varepsilon$  と  $\frac{k_1 \varepsilon}{\sqrt{k''_s}}$  とが求められる。(第二表参照)

次に閃光実験の場合を考へると前回よりも稍々複雑で諸値間の關係は次の三式で表はされる。

$$t_D = \frac{1}{2k_1\epsilon} \ln \frac{x_1^2(k_1k''_2x_2^2 + k_2k''_1x_2 + k_1k_2\epsilon)}{x_2^2(k_1k''_1x_1^2 + k_2k''_2x_1 + k_1k_2\epsilon)} - \frac{\delta}{k_1k_1\epsilon} \left( \frac{k_2k''_1}{2k_1\epsilon} - k_1 \right) \quad (25)$$

$$\frac{\delta}{k_1k_2\epsilon} = \frac{2}{\sqrt{q}} \tan^{-1} \frac{2k_1k''_1\sqrt{q}(x_1-x_2)}{q+k''_1(2k_1x_1+k_2)(2k_1x_2+k_2)} \quad (26)$$

$$f = \frac{1}{k_s} \ln \frac{C-x_2}{C-x_1} \quad (27)$$

但し茲に

$$q = k_2k''_1(4k_1^2\epsilon - k_2k''_1) \quad (28)$$

である。上式中に含まれてゐる  $x_1$  と  $x_2$  なる値は夫々閃光の興へられた直後と直前に於ける  $S'$  の濃度を意味するものである。

(25), (26), (27) の三式から  $f \rightarrow \infty$  なる時の  $\delta_m$ -値と  $t_D$  との關係を表はす式として

$$\delta_m = \frac{2k_1k_2\epsilon}{\sqrt{q}} \tan^{-1} \frac{\epsilon\sqrt{q}(C-x_2)}{k''_1C(2k_1\epsilon x_2 + k_2\epsilon)}$$

$$t_D = \left( \frac{1}{k_2\epsilon} - \frac{k''_1}{k_1^2\epsilon^2} \right) \delta_m + \frac{1}{2k_1\epsilon} \ln \left[ \frac{k_1\epsilon k''_1 x_2^2 + k_2\epsilon k''_2 x_2 + k_1\epsilon k_2\epsilon}{k_1\epsilon k''_1 x_1^2} \right] \quad (29)$$

の二式が導かれ、又  $t_D \rightarrow \infty$  の時の  $\Delta$ -値と  $f$  との關係を表はす式として

$$\Delta = \frac{2k_1k_2\epsilon}{\sqrt{q}} \tan^{-1} \frac{\epsilon\sqrt{q}(1-e^{-k_s f})C}{k_2\epsilon[2k_1\epsilon + k''_1(1-e^{-k_s f})C]} \quad (30)$$

が得られ、最後に  $t_D \rightarrow \infty$ ,  $f \rightarrow \infty$  の場合の  $\Delta_m$ -値の表現として

$$\Delta_m = \frac{2k_1k_2\epsilon}{\sqrt{q}} \tan^{-1} \frac{\sqrt{q}}{k_2k''_1} \quad (31)$$

が得られる。

又 (25), (26), (27) の三式から一次失活反應の場合同様

$$\left( \frac{d\delta}{df} \right)_{f \rightarrow 0} = k_s C \quad (32)$$

なる事が知られる。

さて (28) の關係を考慮して (31) 式を書き直すと

$$\Delta_m = \sqrt{\frac{k_2\epsilon}{k''_1}} \times \frac{\sqrt{P}}{\sqrt{P-1}} \tan^{-1} \sqrt{P-1} \quad (33)$$

但し

$$P = \frac{4k_1^2\epsilon}{k_2k''_1} \quad (34)$$

である。しかるにこの  $P$  なる値は先に連続光実験の結果から求められた  $k_2\epsilon$  と  $k_1\epsilon/\sqrt{k''_1}$  とから次式により求められる。

$$P = \frac{4}{k_2\epsilon} \left( \frac{\pi_1\epsilon}{\sqrt{k''_1}} \right)^2 \quad (35)$$

表てこれと  $\Delta_m$  の實測値とから (33) 式によつて  $\frac{k_{2e}}{k_2'}$  なる比が求められる。ここで  $k_{2e}$  も亦重續光實驗の結果から求められてゐる。従つて  $k_2'$  が知られる。  $k_{2e}$  と  $k_2'$  が知られば (34) より

$$k_{1e} = \frac{1}{2} \sqrt{P \times k_{2e} \times k_2'}$$

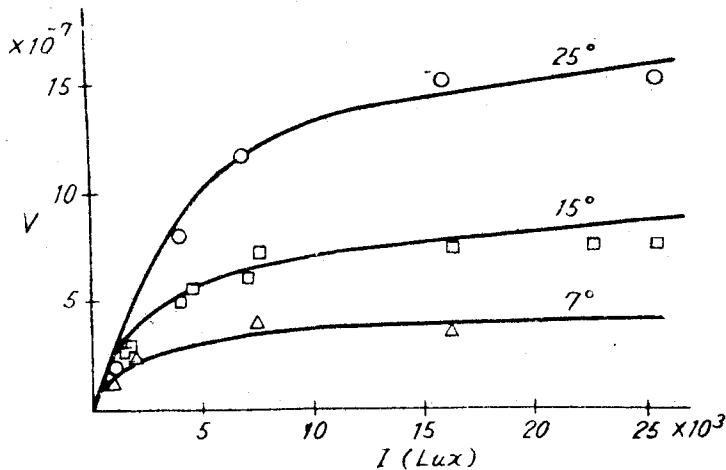
であるから  $k_{1e}$  も算出される。

斯くして  $k_s$ ,  $k_2'$ ,  $k_{1e}$ ,  $k_{2e}$  の諸値が探り出されるが夫等を集めて表示すると第二表の如くである。

	$k_s$ (1/Lux. sec)	$k_2'$ (g/sec·mol)	$k_{1e}$ (1/sec)	$k_{2e}$ (mol/g·sec)	$\frac{4k_{1e}^2}{k_2 k_2'}$
25°		$7.1 \times 10^8$	67	$21 \times 10^{-7}$	12.2
15°	$4.6 \times 10^{-6}$	6.4 "	35	11 "	7.0
7°		5.9 <sub>3</sub> "	22	5 "	3.8

( $C = 7 \times 10^{-5}$  mol/g として上掲の諸値から計算すると  $k_1 C$  及び  $k_2' C$  は夫々  $k_2$  及び  $k_{1e}$  に比し 740~3000 倍の値となる。即ち最初に吾々の前提した  $k_1 C \gg k_2$  及び  $k_2' C \gg k_{1e}$  なる假定は満足される。)

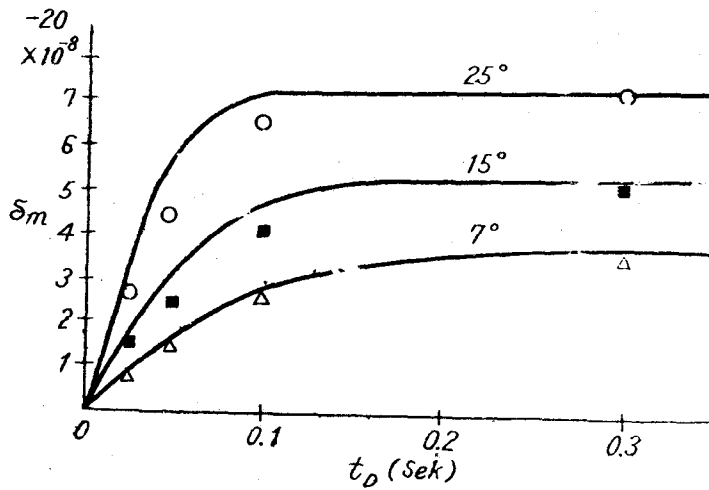
上表の諸値を用ひて實驗的に求められた種々の函數關係を算出して見る。先づ (24) 式によつて  $V$  と  $I$  の關係を求めると第九圖に示す程度に實驗値に一致する。



第九圖

次に (29) 式によつて  $\delta_m$  と  $t_D$  の關係を求めると第十圖に示した様になり實驗値と充分満足には一致しないが一次失活反應模式とは比較にならぬ程實驗結果に近い曲線の經過が認められる。

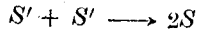




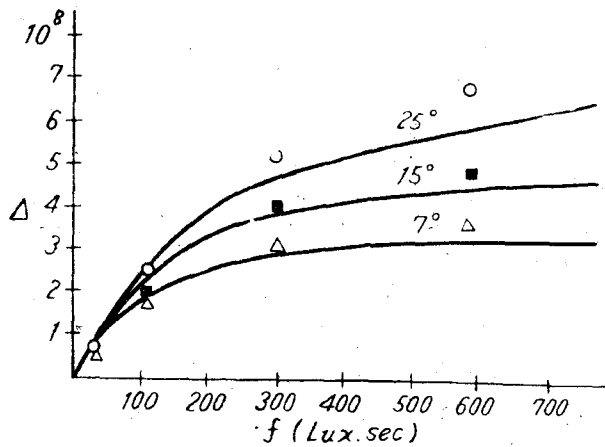
第十圖

又 (30) 式によつて  $\Delta$ - $f$  關係を求めると第十一圖に示した程度に實驗値に合致するのである。以上示した所によつて吾々は  $S'$  の失活反應を一次反應と考へるよりも二次反應と考へた方が遙かに良く實驗事實に對應することを證し得たと思ふ。

二次反應の形式として吾々は



なる反應式を考へたが、これは二次反應の形式に對應して描かれた像であつて必ずしも實際  $S'$



第十一圖

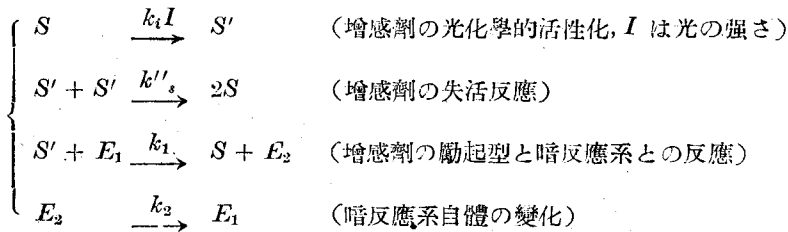
同志が文字通り二分子宛反應して失活するとは斷定する譯に行かない。或は  $S$  の増感作用が一種の連鎖反應であつて失活現象はその連鎖反應系列が遊離基同志の衝突によつて切斷する事に基づくのであるかも知れない。更に又失活現象が吾々の考へた如く葉綠素に於て起るのではなく、

*E*-系或は他の要素で起るかも知れず、或はそれ等の各々に於て起るのかも知れない。しかし何れにしても失活現象が何れかで起る事は確實であり、又その現象が一次反應的のものではなく、少くとも二次以上の反應である事も確かであると信ずる。何となれば斯く考へて始めて吾々は光合成反應のエネルギー能率が微光の場合極めて良好であり、光の増強と共に急激に低下する事を理解し得るからである。

結 論

- (1) 閃光實驗に於ける一閃光當りの光合成の極大値  $\Delta_m$  は溫度によつて變化する。
- (2) この事實は光合成機作に於て輻射エネルギーの導入された系に自動失活現象が起ると考へなければ説明されない。
- (3) 光合成機作の觸媒的要素を光化學的増感劑 (*S*-系) と暗反應の觸媒 (*E*-系) の二者よりなるものと考へ、且つ前者が葉綠素で、失活現象がこれに於て起るとの想定の下に實驗結果を解析した。

失活現象を一次反應と考へた場合の解析と演繹の結果は實驗事實に一致せず、二次反應と考へた場合のそれは略々満足に實驗結果に對應する。即ち吾々は光合成の機作 ( $\text{CO}_2$  の飽和的の場合) を次の模式で表はし得る。



*S*-系の全濃度として葉綠素の濃度を考へ、實驗結果を解析する事によつて  $k_1, k''_2, k_1e, k_2e$  の諸値を求め得た。茲に  $e$  は *E*-系の全濃度を意味する。

- (4) 以上の實驗事實と理論的考察から吾々は現在流布してゐる所謂葉綠素集團の學說に對し根本的に否定的な見解に到達する事となつた。

本研究の理論的部分に關し東大教授小谷正雄博士の有益な示唆に負ふ所少くなかつた。茲に記て感謝の意を表する。(4/III 1945)

後 記

吾々の考へた二次失活反應模式がそのまま妥當であるとするならば今何等かの方法で暗反應の觸媒要素  $E_1$  と増感劑の勵起型  $S'$  との反應が阻止され得るとすると光の遮斷後  $S'$  の消滅する速度は

$$-\frac{d[S']}{dt} = k''_2[S']^2$$

であり、光の遮斷後  $t$  なる時刻に於ける  $S'$  の濃度は

$$[S'] = \frac{[S']_0}{1 + k''_s [S']_0 t}$$

である。但し  $[S']_0$  は光の遮断直後 ( $t = 0$ ) に於ける  $S'$  の濃度を表はす。

照射が充分強い時には  $[S']_0 = C$  となると考へられるから

$$\frac{[S']}{C} = \frac{1}{1 + k''_s C t}$$

である。  $C$  として葉緑素の濃度  $7 \times 10^{-5}$  mol/g を、  $k''_s$  として第二表に掲げた値  $6 \sim 7 \times 10^8$  (g/mol·sec) を用ふるとすると、上の條件に於て光の遮断後勵起型葉緑素の濃度が最初の値  $1/2$  になる迄の時間は約  $2 \times 10^{-5}$  sec、  $1/4$  となる迄の時間は約  $6 \times 10^{-5}$  sec となる。若し與へられる光が充分強くなくて照射直後の  $S'$  の量  $[S']_0$  が  $C$  の  $1/2$  ならば  $[S']$  が  $[S']_0$  の  $1/2$  になる迄の時間は約  $4 \times 10^{-5}$ 、  $1/4$  となる迄の時間は約  $12 \times 10^{-5}$  sec となる。

さて周知の通り葉緑素は强光で照射されると螢光を發する性質がある。Chlorella 藻體をそのまま强光で照射しても葉緑素螢光は認められる。但しそのエネルギー能率は甚だ悪く、藻體内の葉緑素の内一少部分のみが螢光性をもち大部分はこれをもたないと云ふ可能性が多分にあるが、兎に角螢光は勵起された葉緑素分子の發するものでなければならぬから、上に推論された  $S'$  の勵起壽命は葉緑素の螢光の殘留時間即ち燐光の繼續時間で證明されるかも知れない。

この見地から鈴木芳雄及び殿村雄治は燐光計 (Phosphorometer) を用ひ Chlorella 藻體に於ける燐光の繼續時間を測定して見た。即ち前記の條件を満足する様に青酸或はナトリウム・アジドを藻體に添加して  $S'$  と  $E_1$  の反應を阻止して置き斷續的に約  $f = 60$  (Lux·sec) (この強さでは  $[S']_0$  は  $C$  よりも遙かに小と考へられる。) の閃光を與へて燐光の繼續時間を測つた。用ひた燐光計は  $4 \times 10^{-5}$  sec 迄測定し得るものであつたが、實驗の結果この範圍内では燐光の繼續を證明する事が出来なかつたのである。

この實驗結果から次の如き結論が得られる。

(1) 若し  $S'$  の壽命が藻體に於ける葉緑素の燐光の繼續時間で示されるものとすれば、吾々の考へた機作模式が全的に妥當でないか、或はその中の一部の假定 (例へば失活現象が葉緑素のみで起ると考へた事、或は——葉緑素のみで起ると考へた事は妥當であるとして——その濃度を藻體全體に就ての葉緑素含量に等しいと置いと事等) が正しくなかつたかである。

(2) 若し藻體に於ける燐光の繼續時間が  $S'$  の壽命を示さないものとすれば、上の實驗結果は吾々の機作模式に對し肯定的證左とも否定的證左ともなり得ない事になる。

吾々は現在の所この後者の見解をとりたいのである。