

光合成におけるカロテノイドの機能

高橋拓子, 西山佳孝

埼玉大学大学院理工学研究科生命科学部門
〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

Hiroko Takahashi¹, Yoshitaka Nishiyama¹

Roles of carotenoids in photosynthesis

Keywords: carotenoids, energy quenching, photosystem, photoprotection,
repair of PSII

¹Department of Biochemistry and Molecular Biology, Saitama University
255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan

DOI: 10.24480/bsj-review.9b2.00134

1. はじめに -光合成とカロテノイド-

光合成細菌から陸上植物に至るまですべての光合成生物はカロテノイドを合成することができ、多様なカロテノイドを有している (三室 et al. 2006)。また、光合成生物ではカロテノイドは主にチラコイド膜に存在する。チラコイド膜には、光化学系複合体など様々なタンパク質複合体が存在しており、光エネルギー変換や電子伝達が起こる。光化学系 II (PSII) で光エネルギーが化学エネルギーに変換される時、水分子から電子が引き抜かれ (水分解反応)、酸素が発生する。電子はプラストキノンプール, シトクロム *b₆/f* 複合体を経て光化学系 I (PSI) に伝達される。PSI で光エネルギー変換が起こり、電子が NADP⁺ に伝達され、NADPH が生成する (図 1)。光エネルギーは光合成の駆動に必須であるが、過剰な光エネルギーは活性酸素を誘発し、タンパク質や核酸、生体膜などに酸化傷害を及ぼす。

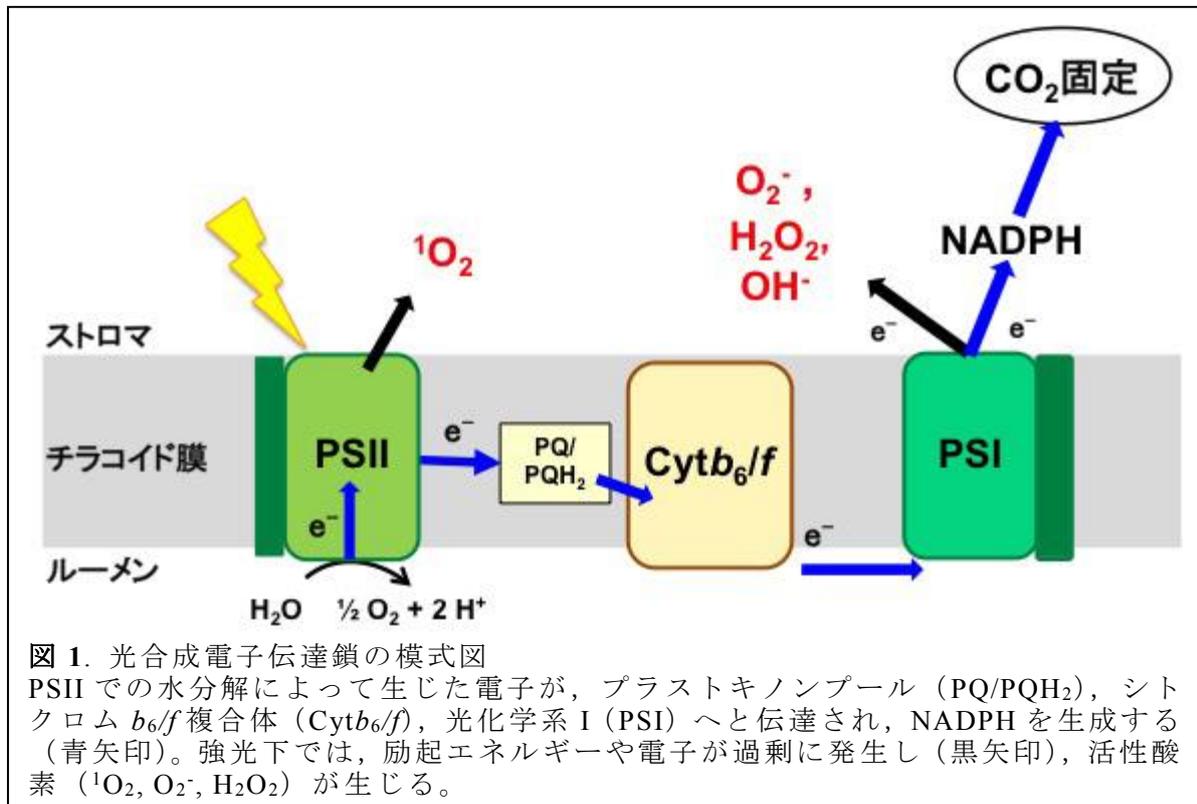
カロテノイドは、8 個のイソプレノイドが直鎖状に結合した C₄₀H₅₆ を基本骨格とする有機化合物であり、炭化水素であるカロテンと、酸素を含む官能基が付いたキサントフィルに大別される。カロテノイドは光エネルギーを吸収するが、クロロフィルのように光化学反応を起こさない。またカロテノイドは、励起エネルギーを熱に変換して過剰エネルギーを散逸したり、ラジカル化合物と電子授受してラジカルを消去したりする。すなわち、光合成ではカロテノイドは集光や光防御、抗酸化といった役割を担っている。本稿では、酸素発生型光合成におけるカロテノイドの様々な役割について述べるとともに、カロテノイドの光防御機能に関して新たな知見を紹介する。

2. 光合成装置に結合するカロテノイド

近年の結晶構造解析技術の進歩によって、光化学系複合体およびシトクロム *b₆/f* 複合体に結合するカロテノイドの種類や数が明らかになってきた。また、シアノバクテリアではカロテノイドを結合する可溶性タンパク質もある。光合成装置に結合

H. Takahashi-1

するカロテノイドの分子数は、クロロフィル分子数の約 20%に相当する。これらのカロテノイドは主に β -カロテンやキサントフィル類であり、反応中心複合体には主に β -カロテンが結合し、集光性複合体には主にキサントフィル類が結合するが、その分子種は生物種によって異なる。この章では、結晶構造解析により明らかになったカロテノイドの分子種と局在性を述べる。



2-1. 光化学系反応中心複合体に結合するカロテノイド

PSII の構造は、好熱性シアノバクテリアから単離された PSII 複合体の結晶構造解析から明らかになっている (Ferreira et al. 2004, Kamiya and Shen 2003, Loll et al. 2005, Umena et al. 2011)。PSII は 2 量体で存在し、PSII 単量体あたり 16 分子のカロテノイドが結合する。そのうち 11 分子はトランス型 β -カロテンである (Loll et al. 2005)。反応中心を形成する D1, D2 サブユニットにはそれぞれ 1 分子のカロテノイドが結合している。D2 サブユニットに結合している β -カロテンは、電子供与体としてシトクロム *b*₅₅₉ を介した電子移動に関与すると考えられている (Kamiya and Shen 2003)。また、反応中心集光性サブユニット CP43 に 3 分子、CP47 に 5 分子のカロテノイドが結合する。その他、周辺サブユニットの近傍にもカロテノイドが結合している。

一方 PSI に関しては、好熱性シアノバクテリアでは 3 量体 PSI、陸上植物では単量体 PSI の結晶構造が明らかになっている (Amunts et al. 2007, Jordan et al. 2001)。好熱性シアノバクテリアでは、PSI 単量体あたり 22 分子のカロテノイドが結合しており、電子密度からその分子種が β -カロテンだと推測されている (Jordan et al.

2001)。22分子のうち、10分子はPSI反応中心のPsaA/Bサブユニットに結合している。残りのカロテノイドは、ルーメン側サブユニットPsaFとPsaJ、および単量体同士の隣接面に位置するPsaI, PsaL, PsaM, PsaKサブユニットに結合している(Jordan et al. 2001)。PSIとPSIIの反応中心複合体の構造の類似性が指摘されているが、反応中心クロロフィルに対するカロテノイドの配置も両者の間で類似している(Nelson and Yocum 2006)。

2-2. 集光性複合体に結合するカロテノイド

緑藻類や陸上植物では、膜内在性のlight-harvesting complex II (LHCII)がPSII集光性タンパク質複合体として機能している。LHCIIは、3量体を形成する主要な集光性複合体(陸上植物ではLhcb1-3)と、単量体で存在するマイナーサブユニット(陸上植物ではLhcb4-6)に大別され、それぞれPSII反応中心複合体と超分子複合体を形成している(Minagawa and Takahashi 2004, Nield et al. 2000)。LHCII 3量体の結晶構造は明らかになっており、単量体あたり3本の膜貫通部位をもつアポプロテインに、8分子のクロロフィル*a*、6分子のクロロフィル*b*、4分子のカロテノイドが結合する。また、この4分子のカロテノイドはキサントフィルであり、その内訳は1分子のルテイン、1分子のネオキササンチン、2分子のキサントフィルサイクルカロテノイド(後述;ゼアキササンチン, ヴィオラキササンチン, アンテラキササンチンのいずれか)である(Liu et al. 2004)。

PSI集光性タンパク質複合体light-harvesting complex I (LHCI)は、紅藻を含む藻類や陸上植物でPSI集光装置として機能している。エンドウ(*Pisum sativum*)におけるPSI-LHCI結晶構造解析(Amunts et al. 2007, Ben-Shem et al. 2003, Qin et al. 2015)により、LHCIのサブユニット(Lhca1-4)は、Lhca1とLhca4, Lhca2とLhca3の2つのヘテロダイマーが並列にPSI単量体の片側に結合することが示されている。4つのLHCIサブユニットでは、クロロフィル*a*(45分子)、クロロフィル*b*(12分子)、 β -カロテン(4分子)、ルテイン(5分子)、ヴィオラキササンチン(4分子)が同定されている(Qin et al. 2015)。

2-3. シトクロム *b₆/f* 複合体に結合するカロテノイド

シトクロム *b₆/f* 複合体は、キノン結合部位 Q_o , Q_i が内向きになるように2量体を形成している(Kurisu et al. 2003, Stroebel et al. 2003)。単量体あたり1分子の β -カロテンが、シトクロム *b₆* サブユニットに結合している(Kurisu et al. 2003)。

2-4. カロテノイドを結合する水溶性タンパク質

上記の複合体はいずれもチラコイド膜タンパク質であるが、カロテノイドを結合する可溶性タンパク質が存在する。その一種にオレンジカロテノイドプロテイン(orange carotenoid protein; OCP)があり、シアノバクテリアに広く保存されている(Holt and Krogmann 1981, Kirilovsky and Kerfeld 2012)。OCPは、7本の α ヘリックス

スからなる N 末端ドメインと、2 本の α ヘリックスと 7 本の β 鎖からなる β バレルを含む C 末端ドメインからなり、ドメインをまたぐように 1 分子のカロテノイドが結合している (Kerfeld et al. 2003, Leverenz et al. 2015, Wilson et al. 2010)。そのカロテノイドは、3'-ヒドロキシエキネノンであるが、エキネノン、ゼアキササンチン、カンタキササンチンも結合して役割を補填することが知られている (Leverenz et al. 2015, Punginelli et al. 2009, Wilson et al. 2011)。OCP の相同タンパク質として、ヘリカルカロテノイドプロテイン (helical carotenoid protein; HCP) というファミリーも存在し、OCP の N 末端ドメイン部分のみをもち、そこにカロテノイドが結合するという構造が予測されている (Melnicki et al. 2016)。

3. カロテノイドの集光機能

集光色素として機能するカロテノイドは、クロロフィルとともに集光性タンパク質に結合している。クロロフィルの励起寿命が数ナノ秒であるのに対し、カロテノイドの励起寿命はおよそ 10 ピコ秒と短い (三室 et al. 2006)。そのためカロテノイドは、近くのクロロフィルに励起エネルギーを渡し、クロロフィルの補助色素として機能している。集光性複合体および反応中心複合体に結合するカロテノイドはすべて近傍にクロロフィルが存在しており、集光補助あるいは過剰エネルギーの散逸 (後述) に寄与していると考えられる。

4-1. 光ストレスからの保護 -エネルギーの消去-

カロテノイドの保護機能は、分子の励起状態を緩和してエネルギーを散逸させる作用と、化学反応によってフリーラジカルを消去する作用に大別される。ここでは、過剰エネルギーの散逸メカニズムについて述べる。

基底状態のクロロフィルは一重項であるが、励起すると三重項状態へ遷移する。このとき、スピン交換反応などで励起エネルギーが酸素分子へ移動すると一重項酸素が発生する。三重項励起状態では、カロテノイドのエネルギー準位はクロロフィルのエネルギー準位より低いいため、クロロフィルからカロテノイドへのエネルギー移動が起こりクロロフィルの励起状態は緩和される。一方、クロロフィルからエネルギーを受け取ったカロテノイドは励起後に熱を放散して基底状態へと戻る。これにより、クロロフィルから酸素分子へのエネルギー移動が妨げられ、一重項酸素の発生が抑制される。一方、カロテノイドは一重項酸素自体の消去にも寄与している。エネルギー準位の差により一重項酸素からカロテノイドへのエネルギー移動が起こり、励起されたカロテノイドは熱を放散して基底状態へと戻る。カロテノイドのエネルギー準位は、共役二重結合の数に依存している (Hudson et al. 1982)。有機溶媒中では、カロテノイドの共役二重結合数が 9 以上になると、一重項酸素消去速度が増加することが知られている。これは、共役二重結合数が 10 を超えると、一重項酸素の励起状態よりもエネルギー準位が下がるためである (三室 et al. 2006)。

キサントフィルサイクルは、クロロフィルの励起状態の消去に重要な役割を担っ

ている。キサントフィルサイクルは、LHCII に結合するヴィオラキサンチンがアンテラキサンチンを経てゼアキサンチンへと変換される機構で、これに伴いエネルギー準位が下がりクロロフィルから励起エネルギーを受け取る (Demmig-Adams and Adams 1992, Yamamoto 1979, Yamamoto et al. 1962)。そのため、過剰な励起エネルギーが熱として消去される。このキサントフィル変換反応は、ヴィオラキサンチン・デエポキシダーゼにより触媒され、その酵素活性はチラコイド膜ルーメンの酸性化によって活性化する。

シアノバクテリアでは、OCP が過剰な励起エネルギーの散逸を担っている (Kirilovsky and Kerfeld 2012, Wilson et al. 2006)。エネルギー散逸機構は、キサントフィルサイクルと同様に分子の励起状態の解消であるが、クロロフィルではなくシアノバクテリア集光色素であるビリン色素から励起エネルギーを受け取る。OCP は、結合している 3'-ヒドロキシエキネノンにより光を吸収し、460 - 480 nm で吸収極大を示す。この光吸収によって、OCP はエネルギー散逸状態が可能な活性型へと変換される。その分子メカニズムは以下の通りである：(i) 細胞質中に存在する不活性型 OCP が、青色光や白色光の照射により活性化へ変換する (Wilson et al. 2006)。活性型 OCP では、OCP 内のカロテノイドの配位アミノ酸が変化し、それに伴って N 末端ドメインの α ヘリックスに結合していた C 末端ドメインが外れ、分子内に隠れていたカロテノイドが外側に露出するような構造へと変化する (Leverenz et al. 2015)。さらにこの構造変化で、C 末端ドメインから外れた N 末端ドメインが、集光性複合体フィコビリソームのコア部分にあるアロフィコシアニン 3 量体のシリンダー構造に入り込んで結合する (Harris et al. 2016)。このとき、カロテノイドはビリン色素へ接近することで励起状態を解消し、過剰エネルギーが PSII 反応中心へ移動するのを抑制していると考えられる (Leverenz et al. 2015)。このエネルギー消去機構は可逆的であり、細胞内では fluorescence recovery protein によって不活性型へと戻る (Boulay et al. 2010)。

集光性複合体で得た光エネルギー量の指標として、クロロフィル蛍光収率が用いられる。光エネルギーが光化学反応に用いられるとクロロフィル蛍光収率は低下し「消光状態」となる。光化学反応以外の要因でクロロフィル蛍光収率が低下する現象は、非光化学的消光 (nonphotochemical quenching, NPQ) と呼ばれる。キサントフィルサイクルや OCP による光エネルギーの消失は、励起エネルギーの熱変換であり、光化学反応による励起エネルギーの消失ではないため NPQ に分類される (Niyogi and Truong 2013)。一般的に、強光条件では NPQ が高くなり、光化学系の保護に重要な役割を担っていることが知られている。

4-2. 光ストレスからの保護 -フリーラジカルの消去-

前章では化学反応を伴わない励起エネルギーの消去について述べたが、ここでは化学反応としてカロテノイドがフリーラジカルを消去するメカニズムについて述べる。

強光下では、光合成電子伝達反応において過剰量の電子が生成され、その一部が酸素を還元することにより活性酸素が生じる。酸素分子が一電子還元されるとスーパーオキシド (O_2^-)、スーパーオキシドがさらに還元されると過酸化水素 (H_2O_2)、フェントン反応により過酸化水素が還元されるとヒドロキシルラジカル ($OH\cdot$) が生成する。カロテノイドは、これらのラジカルと電子の授受を行ってラジカルを消去することができる (El-Agamey et al. 2004)。しかし、ラジカル消去の機構や効率については不明な点が多い。また、カロテノイドはラジカルによる不飽和脂肪酸の過酸化を抑制する (El-Agamey et al. 2004)。

5. カロテノイドによる光化学系の保護

カロテノイドは、強光下で励起クロロフィルや一重項酸素を消光したり、光合成電子伝達反応から生じた活性酸素を消去したりして酸化ストレス傷害を防いでいると考えられる。この機能は、具体的に光合成のどのプロセスで光酸化ストレスからの保護に寄与しているのだろうか。強光下では光合成活性が容易に低下する。この現象は光阻害と呼ばれ、主に光感受性の高い PSII の失活が原因となる。

5-1. PSII の光阻害と活性酸素の関係

PSII の光阻害機構には、いくつか仮説がある。例えば、アクセプターサイド説では、強光下で PSII の反応中心で発生した一重項酸素が、PSII 反応中心の D1 タンパク質を直接損傷し、PSII を失活させると考えられている (Hideg et al. 1994, Keren et al. 1997, Vass et al. 1992)。この場合、一重項酸素発生抑制に寄与するカロテノイドは、PSII の損傷緩和に寄与することが考えられる。一方、近年提唱されてきた Two-step 説では、水分解反応を触媒する酸素発生複合体マンガクラーが直接光 (特に UV や青色光) を吸収して損傷し、それが引き金となって PSII の反応中心が損傷することが考えられている (Murata and Nishiyama 2018, Nishiyama and Murata 2014, Ohnishi et al. 2005)。Two-step 説およびその関連研究から、活性酸素は PSII に直接損傷を及ぼすのではなく、PSII の修復を阻害することが示されている。PSII は、強光下で D1 タンパク質が損傷を受けるが、修復機構によって速やかに修復され活性を維持している。具体的には、損傷を受けた D1 タンパク質の分解、D1 タンパク質の新規合成、D1 タンパク質の PSII 複合体へ挿入とプロセッシングを経て PSII が修復される (Jarvi et al. 2015, Murata and Nishiyama 2018, Nishiyama and Murata 2014)。

D1 タンパク質は、チラコイド膜上に結合したリボソームでペプチドが伸長されながら PSII 複合体に挿入される (Tyystjarvi et al. 2001)。シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 (以下 *Synechocystis*) では、強光下での D1 タンパク質の新規合成は、スーパーオキシドや過酸化水素、一重項酸素によって翻訳伸長反応の過程で阻害されることが示されている (Nishiyama et al. 2004, Nishiyama et al. 2001)。さらに、翻訳伸長反応に関与する翻訳因子 EF-G および EF-Tu が活性酸素によって特定のシステイン残基が酸化され失活する (Kojima et al. 2009, Kojima et al.

2007, Nagano et al. 2012, Yutthanasirikul et al. 2016)。加えて、これらの翻訳因子の酸化標的システイン残基をセリンに置換すると、D1 タンパク質の新規合成が促進し、光阻害が緩和する (Ejima et al. 2012, Jimbo et al. 2018)。また、活性酸素消去系酵素スーパーオキシドジスムターゼおよびカタラーゼを *Synechococcus elongates* PCC 7942 で過剰発現すると、強光下で D1 タンパク質の新規合成が促進し、PSII の光阻害が緩和する (Sae-Tang et al. 2016)。これらの研究から、タンパク質合成を酸化傷害から防御することが、PSII の光防御に重要であると考えられる。

5-2. 光阻害とカロテノイドの関係

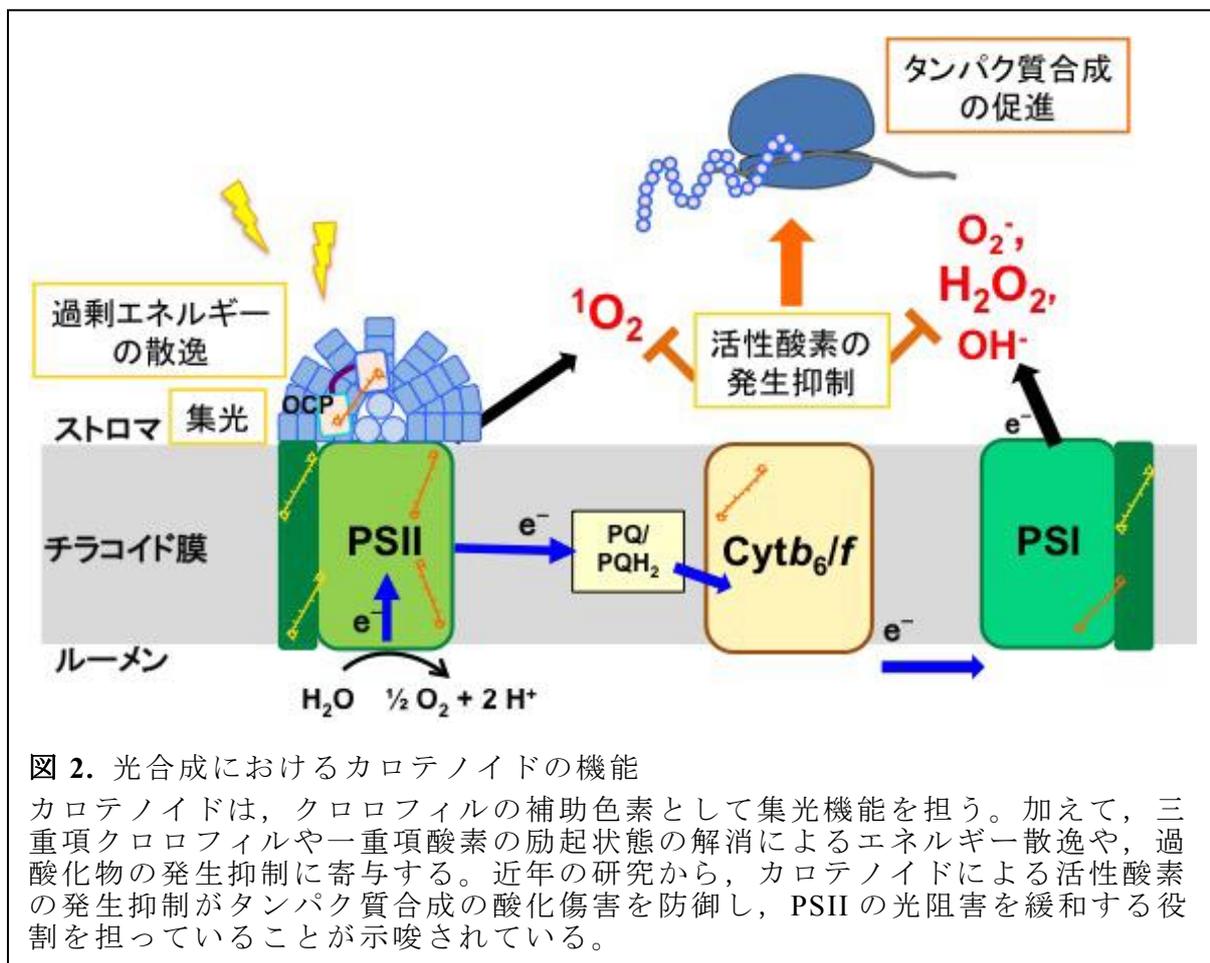
前述したように、カロテノイドは光化学系複合体の形成や保護に重要である。 β -カロテンを蓄積できない *Synechocystis* は、機能的な PSII 複合体を形成できず、光独立栄養条件では生育できない (Sozer et al. 2010)。*Synechocystis* では、エキネノンとゼアキサンチンは、それぞれ β -カロテンのケト化、 β -カロテンへの水酸基の付加により合成される (Takaichi and Mochimaru 2007)。この合成はそれぞれ、 β -カロテンケト化酵素 (CrtO)、 β -カロテン水酸化酵素 (CrtR) により触媒される。CrtO 欠損株 (*crtO*) ではエキネノンが検出限界以下まで減少し、CrtR 欠損株 (*crtR*) ではゼアキサンチンが検出限界以下まで減少する (Kusama et al. 2015, Schafer et al. 2005)。強光下で培養すると、*crtO*、*crtR*、*crtOcrR* 二重欠損株のいずれにおいても光合成活性が低下するが、特に *crtR*、*crtOcrR* における活性低下は著しい (Schafer et al. 2005)。近年、このようなカロテノイド合成酵素欠損株の光合成活性低下は、PSII の光阻害に起因することが明らかにされている (Kusama et al. 2015)。さらに、PSII の光阻害は、光損傷の促進ではなく修復能力の低下が原因となっていることや、強光下で D1 タンパク質の新規合成が低下することがわかっている。また *crtOcrR* では、強光下での一重項酸素の発生が著しく増加したことから、カロテノイドは一重項酸素の発生を抑制し、タンパク質合成の酸化傷害を防いで PSII の光阻害を緩和していることが考えられる (Kusama et al. 2015)。

OCP による光エネルギー散逸も、カロテノイドによる光化学系の保護の一例として挙げられる。OCP は結合するカロテノイドを介して、集光性複合体フィコビリソームにおいて過剰エネルギーを散逸する (El Bissati et al. 2000, Wilson et al. 2006)。OCP を欠損した *Synechocystis* 変異株では光エネルギーの散逸活性が減少しており (Wilson et al. 2006)、強光下で誘導される NPQ が低下する (Kusama et al. 2015)。OCP を欠損すると PSII の修復能力が低下し、光阻害が促進する (Kusama et al. 2015)。また OCP 欠損株では、強光下で一重項酸素の発生量が増加し (Kusama et al. 2015, Sedoud et al. 2014)、OCP 過剰発現株では、光エネルギーの散逸活性が大幅に増加することが報告されている (Wilson et al. 2008)。OCP 過剰発現株では NPQ の増加や PSII の光阻害の緩和、D1 タンパク質の新規合成の促進が見られている (投稿準備中)。したがって、OCP による過剰エネルギーの熱放散

および一重項酸素の発生抑制は、タンパク質合成を酸化傷害から保護し、PSIIの修復を促進してPSIIの光防御に寄与することが考えられる。

6. おわりに

カロテノイドは集光色素として機能しているだけでなく、光合成を行う上で避けることのできない光酸化ストレスの軽減にも役立っている(図2)。カロテノイドによる三重項クロロフィルや一重項酸素の励起状態の緩和は、光化学系、特にPSIIの光防御に寄与することが知られている。これまでカロテノイドが一重項酸素の発生を抑制してPSIIの光損傷を防ぐと考えられてきたが、近年、カロテノイドがタンパク質合成を一重項酸素による酸化傷害から保護し、強光下でPSIIの修復を促進して光阻害を緩和することが示唆されている。今後、その保護作用の詳細なメカニズム解明が期待される。



謝辞

本研究はJST未来社会創造事業「ゲームチェンジングテクノロジーによる低炭素社会の実現：B21 大規模生産に向けて環境にロバストな微細藻類の開発」、およびJSPS 科研費 JP18K06276 (Y.N.), JP18K06275 (H.T.)の助成を受けたものです。

引用文献

- Amunts A, Drory O, & Nelson N. 2007. The structure of a plant photosystem I supercomplex at 3.4 Å resolution. *Nature* 447: 58-63.
- Ben-Shem A, Frolow F, & Nelson N. 2003. Crystal structure of plant photosystem I. *Nature* 426: 630-635.
- Boulay C, Wilson A, D'Haene S, & Kirilovsky D. 2010. Identification of a protein required for recovery of full antenna capacity in OCP-related photoprotective mechanism in cyanobacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107: 11620-11625.
- Demmig-Adams B & Adams WI. 1992. Photoprotection and other responses of plants to high light stress. *Annu. Rev. Plant. Phys.* 43: 599-626.
- Ejima K, Kawaharada T, Inoue S, Kojima K, & Nishiyama Y. 2012. A change in the sensitivity of elongation factor G to oxidation protects photosystem II from photoinhibition in *Synechocystis* sp. PCC 6803. *FEBS lett.* 586: 778-783.
- El Bissati K, Delphin E, Murata N, Etienne A, & Kirilovsky D. 2000. Photosystem II fluorescence quenching in the cyanobacterium *Synechocystis* PCC 6803: involvement of two different mechanisms. *Biochim. Biophys. Acta* 1457: 229-242.
- El-Agamey A, Lowe GM, McGarvey DJ, Mortensen A, Phillip DM, Truscott TG, & Young AJ. 2004. Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties. *Arch. Biochem. Biophys.* 430: 37-48.
- Ferreira KN, Iverson TM, Maghlaoui K, Barber J, & Iwata S. 2004. Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center. *Science* 303: 1831-1838.
- Harris D, Tal O, Jallet D, Wilson A, Kirilovsky D, & Adir N. 2016. Orange carotenoid protein burrows into the phycobilisome to provide photoprotection. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 113: E1655-1662.
- Hideg E, Spetea C, & Vass I. 1994. Singlet oxygen production in thylakoid membranes during photoinhibition as detected by EPR spectroscopy. *Photosynth Res.* 39: 191-199.
- Holt TK & Krogmann DW. 1981. A carotenoid-protein from cyanobacteria. *Biochim. Biophys. Acta* 637: 408-414.
- Hudson BS, Kohler BE, & Schulten K. 1982. Linear polyene electronic-structure and potential surfaces. *Excited States* 6: 1-95.
- Jarvi S, Suorsa M, & Aro EM. 2015. Photosystem II repair in plant chloroplasts--regulation, assisting proteins and shared components with photosystem II biogenesis. *Biochim. Biophys. Acta* 1847: 900-909.
- Jimbo H, Yutthanasirikul R, Nagano T, Hisabori T, Hihara Y, & Nishiyama Y. 2018. Oxidation of translation factor EF-Tu Inhibits the repair of photosystem II. *Plant Physiol.* *in press*:
- Jordan P, Fromme P, Witt HT, Klukas O, Saenger W, & Krauss N. 2001. Three-dimensional

- structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution. *Nature* 411: 909-917.
- Kamiya N & Shen JR. 2003. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II from *Thermosynechococcus vulcanus* at 3.7-Å resolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100: 98-103.
- Keren N, Berg A, van Kan PJ, Levanon H, & Ohad I. 1997. Mechanism of photosystem II photoinactivation and D1 protein degradation at low light: the role of back electron flow. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94: 1579-1584.
- Kerfeld CA, Sawaya MR, Brahmamdam V, Cascio D, Ho KK, Trevithick-Sutton CC, Krogmann DW, & Yeates TO. 2003. The crystal structure of a cyanobacterial water-soluble carotenoid binding protein. *Structure* 11: 55-65.
- Kirilovsky D & Kerfeld CA. 2012. The orange carotenoid protein in photoprotection of photosystem II in cyanobacteria. *Biochim. Biophys. Acta.* 1817: 158-166.
- Kojima K, Motohashi K, Morota T, Oshita M, Hisabori T, Hayashi H, & Nishiyama Y. 2009. Regulation of translation by the redox state of elongation factor G in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. *J. Biol. Chem.* 284: 18685-18691.
- Kojima K, Oshita M, Nanjo Y, Kasai K, Tozawa Y, Hayashi H, & Nishiyama Y. 2007. Oxidation of elongation factor G inhibits the synthesis of the D1 protein of photosystem II. *Mol. Microbiol.* 65: 936-947.
- Kurusu G, Zhang H, Smith JL, & Cramer WA. 2003. Structure of the cytochrome *b₆f* complex of oxygenic photosynthesis: tuning the cavity. *Science* 302: 1009-1014.
- Kusama Y, Inoue S, Jimbo H, Takaichi S, Sonoike K, Hihara Y, & Nishiyama Y. 2015. Zeaxanthin and echinenone protect the repair of photosystem II from inhibition by singlet oxygen in *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Plant Cell Physiol.* 56: 906-916.
- Leverenz RL, Sutter M, Wilson A, Gupta S, Thurotte A, Bourcier de Carbon C, Petzold CJ, Ralston C, Perreau F, Kirilovsky D, & Kerfeld CA. 2015. A 12 Å carotenoid translocation in a photoswitch associated with cyanobacterial photoprotection. *Science* 348: 1463-1466.
- Liu Z, Yan H, Wang K, Kuang T, Zhang J, Gui L, An X, & Chang W. 2004. Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution. *Nature* 428: 287-292.
- Loll B, Kern J, Saenger W, Zouni A, & Biesiadka J. 2005. Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II. *Nature* 438: 1040-1044.
- Melnicki MR, Leverenz RL, Sutter M, Lopez-Igual R, Wilson A, Pawlowski EG, Perreau F, Kirilovsky D, & Kerfeld CA. 2016. Structure, diversity, and evolution of a new family of soluble carotenoid-binding proteins in Cyanobacteria. *Mol. Plant* 9: 1379-1394.
- 三室守, 高市真一, & 富田純史 2006. カロテノイドーその多様性と生理活性ー. 裳華房, 東京
- Minagawa J & Takahashi Y. 2004. Structure, function and assembly of photosystem II and its light-harvesting proteins. *Photosynth. Res.* 82: 241-263.
- Murata N & Nishiyama Y. 2018. ATP is a driving force in the repair of photosystem II

- during photoinhibition. *Plant Cell Environ.* 41: 285-299.
- Nagano T, Kojima K, Hisabori T, Hayashi H, Morita EH, Kanamori T, Miyagi T, Ueda T, & Nishiyama Y. 2012. Elongation factor G is a critical target during oxidative damage to the translation system of *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.* 287: 28697-28704.
- Nelson N & Yocum CF. 2006. Structure and function of photosystem I and II. *Annu. Rev. Plant Biol.* 57: 521-565.
- Nield J, Kruse O, Ruprecht J, da Fonseca P, Buchel C, & Barber J. 2000. Three-dimensional structure of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Synechococcus elongatus* photosystem II complexes allows for comparison of their oxygen-evolving complex organization. *J. Biol. Chem.* 275: 27940-27946.
- Nishiyama Y, Allakhverdiev SI, Yamamoto H, Hayashi H, & Murata N. 2004. Singlet oxygen inhibits the repair of photosystem II by suppressing the translation elongation of the D1 protein in *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biochemistry* 43: 11321-11330.
- Nishiyama Y & Murata N. 2014. Revised scheme for the mechanism of photoinhibition and its application to enhance the abiotic stress tolerance of the photosynthetic machinery. *Appl Microbiol Biotechnol.* 98: 8777-8796.
- Nishiyama Y, Yamamoto H, Allakhverdiev SI, Inaba M, Yokota A, & Murata N. 2001. Oxidative stress inhibits the repair of photodamage to the photosynthetic machinery. *EMBO J.* 20: 5587-5594.
- Niyogi KK & Truong TB. 2013. Evolution of flexible non-photochemical quenching mechanisms that regulate light harvesting in oxygenic photosynthesis. *Curr. Opin. Plant Biol.* 16: 307-314.
- Ohnishi N, Allakhverdiev SI, Takahashi S, Higashi S, Watanabe M, Nishiyama Y, & Murata N. 2005. Two-step mechanism of photodamage to photosystem II: Step 1 occurs at the oxygen-evolving complex and step 2 occurs at the photochemical reaction center. *Biochemistry* 44: 8494-8499.
- Punginelli C, Wilson A, Routaboul JM, & Kirilovsky D. 2009. Influence of zeaxanthin and echinenone binding on the activity of the orange carotenoid protein. *Biochim. Biophys. Acta* 1787: 280-288.
- Qin XC, Suga M, Kuang TY, & Shen JR. 2015. Structural basis for energy transfer pathways in the plant PSI-LHCI supercomplex. *Science* 348: 989-995.
- Sae-Tang P, Hihara Y, Yumoto I, Orikasa Y, Okuyama H, & Nishiyama Y. 2016. Overexpressed superoxide dismutase and catalase act synergistically to protect the repair of PSII during photoinhibition in *Synechococcus elongatus* PCC 7942. *Plant Cell Physiol.* 57: 1899-1907.
- Schafer L, Vioque A, & Sandmann G. 2005. Functional in situ evaluation of photosynthesis-protecting carotenoids in mutants of the cyanobacterium *Synechocystis* PCC6803. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 78: 195-201.

- Sedoud A, Lopez-Igual R, Ur Rehman A, Wilson A, Perreau F, Boulay C, Vass I, Krieger-Liszkay A, & Kirilovsky D. 2014. The cyanobacterial photoactive orange carotenoid protein Is an excellent singlet oxygen quencher. *Plant Cell* 26: 1781-1791.
- Sozer O, Komenda J, Ughy B, Domonkos I, Laczko-Dobos H, Malec P, Gombos Z, & Kis M. 2010. Involvement of carotenoids in the synthesis and assembly of protein subunits of photosynthetic reaction centers of *Synechocystis* sp PCC 6803. *Plant Cell Physiol.* 51: 823-835.
- Stroebel D, Choquet Y, Popot JL, & Picot D. 2003. An atypical haem in the cytochrome *b₆f* complex. *Nature* 426: 413-418.
- Takaichi S & Mochimaru M. 2007. Carotenoids and carotenogenesis in cyanobacteria: unique ketocarotenoids and carotenoid glycosides. *Cell Mol. Life Sci.* 64: 2607-2619.
- Tyystjarvi T, Herranen M, & Aro EM. 2001. Regulation of translation elongation in cyanobacteria: membrane targeting of the ribosome nascent-chain complexes controls the synthesis of D1 protein. *Mol. Microbiol.* 40: 476-484.
- Umena Y, Kawakami K, Shen JR, & Kamiya N. 2011. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* 473: 55-60.
- Vass I, Styring S, Hundal T, Koivuniemi A, Aro E, & Andersson B. 1992. Reversible and irreversible intermediates during photoinhibition of photosystem II: stable reduced QA species promote chlorophyll triplet formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 89: 1408-1412.
- Wilson A, Ajlani G, Verbavatz JM, Vass I, Kerfeld CA, & Kirilovsky D. 2006. A soluble carotenoid protein involved in phycobilisome-related energy dissipation in cyanobacteria. *Plant Cell* 18: 992-1007.
- Wilson A, Kinney JN, Zwart PH, Punginelli C, D'Haene S, Perreau F, Klein MG, Kirilovsky D, & Kerfeld CA. 2010. Structural determinants underlying photoprotection in the photoactive orange carotenoid protein of cyanobacteria. *J. Biol. Chem.* 285: 18364-18375.
- Wilson A, Punginelli C, Couturier M, Perreau F, & Kirilovsky D. 2011. Essential role of two tyrosines and two tryptophans on the photoprotection activity of the orange carotenoid protein. *Biochim. Biophys. Acta* 1807: 293-301.
- Wilson A, Punginelli C, Gall A, Bonetti C, Alexandre M, Routaboul JM, Kerfeld CA, van Grondelle R, Robert B, Kennis JT, & Kirilovsky D. 2008. A photoactive carotenoid protein acting as light intensity sensor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105: 12075-12080.
- Yamamoto HY. 1979. Biochemistry of the violaxanthin cycle in higher-plants. *Pure Appl. Chem.* 51: 639-648.
- Yamamoto HY, Nakayama TO, & Chichester CO. 1962. Studies on the light and dark interconversions of leaf xanthophylls. *Arch. Biochem. Biophys.* 97: 168-173.
- Yutthanasirikul R, Nagano T, Jimbo H, Hihara Y, Kanamori T, Ueda T, Haruyama T, Konno H, Yoshida K, Hisabori T, & Nishiyama Y. 2016. Oxidation of a cysteine residue in

elongation factor EF-Tu reversibly inhibits translation in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. *J. Biol. Chem.* 291: 5860-5870.